



Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al : infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage

Caroline Margueritat-Regenet

► To cite this version:

Caroline Margueritat-Regenet. Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al : infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : . tel-00005642

HAL Id: tel-00005642

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00005642>

Submitted on 5 Apr 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Collège doctoral



pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité “Sciences et Génie des Matériaux”

présentée et soutenue publiquement par

Ingénieur ENSEEG - INPG

le 14 Février 2002

ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILS COMPOSITES C/Al

INFILTRATION SPONTANEE ET CONTINUE PAR ACTIVATION CHIMIQUE DU MOUILLAGE

Directeur de thèse : Yves Bienvenu

Jury

M. J.M.QUENISSET, Professeur, Université de Bordeaux
M. F. DELANNAY, Professeur, Université Catholique, Louvain la Neuve, Belgique
Mme M. GUIGON, Professeur, UTC, Compiègne
M. S. LAUREOTE, Ingénieur Chercheur, EDF
M. Y. BIENVENU, Professeur, Ecole des Mines de Paris
M. C. COLIN, Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Paris

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

**Centre de Matériaux P.M.Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex**

Remerciements

Cette étude s'est déroulée au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris dans le cadre d'un projet européen Brite-EuRam.

Je tiens à adresser mes remerciements aux membres du jury, président, rapporteurs et examinateurs, pour leur analyse du manuscrit dans le court délai dont ils disposaient et leurs commentaires enrichissants lors de la soutenance.

Je remercie Yves Bienvenu, directeur de thèse, de m'avoir accepté au sein du groupe MPE et de m'avoir laissé une totale liberté quant à l'orientation de la thèse au cours de ces trois années.

Un grand MERCI à Christophe Colin pour les longues heures passées à discuter autour d'une ATG ou d'une ATD. La « méthode Colin » est riche d'enseignements ! Ce fut un plaisir de partager nos visions des résultats, car rien ne vaut la confrontation des idées pour faire avancer les choses. Au delà d'un passionné de sciences, j'ai découvert une personne sincère et généreuse, toujours prête à donner main forte (quand apprendras-tu à dire non, de temps en temps ?...).

Je tiens également à remercier Jean-Do, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est... puisqu'il n'y aurait pas de pilote ! ?... Son expérience dans des domaines très variés, sa curiosité et son intuition ont contribué pour une large part à l'avancée de cette thèse.

Mes remerciements vont aux partenaires du projet et, plus particulièrement, à Sophie Ryelandt (Université Catholique de Louvain, Belgique) pour ses résultats de « méthode des trois pesées » et de dilatométrie, à Gerhard Groboth (Austrian Research Center, Autriche) pour les clichés MET, à Pat Hayes et Neil Wright (EA Technology – Capenhurst, Royaume-Uni) pour les essais de tenue à la corrosion. Merci aux personnes du laboratoire qui ont contribué à cette étude : Anthony Bunsell pour sa connaissance des fibres, Yves Favry pour les essais de traction sur monofilaments et Maria Betbeder pour les observations MEB.

Une thèse est un travail de trois ans qui est ponctué de hauts et de bas ; l'atmosphère de travail contribue donc largement à son bon déroulement. Aussi, je tiens à remercier mes « collègues de galère » qui sont devenus mes amis :

- Frédérique et Angeline, ou encore les « filles » avec qui nous avons formé, paraît-il, le trio des « Drôles de dames ». Les séances de piscine ont plus ressemblé à un défouloir « verbal » que physique, mais quel plaisir de savourer les derniers potins !*
- Sandrine, qui m'a montré, pour ainsi dire, le chemin avec un an d'avance : mariage, rédaction, soutenance ...*
- Xavier, pour les discussions « désensimage », mais surtout pour les heures de tennis : rien de tel pour se défouler !*

- Olivier, qui a sans doute fini sa thèse plus stressé que moi... et c'est peu dire !, mais aussi Antoine et Yann L.B.
- Virginie et Thierry, qui ont partagé mon bureau durant cette dernière année et donc toutes mes « discussions » houleuses avec « Mr l'ordinateur » durant la rédaction (fichiers plantés, impressions ratées, ...) ! ?

Ce manuscrit étant, pour ainsi dire, le point final à de nombreuses années d'études, c'est ici l'occasion de remercier mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui ont su m'encourager dans tous les chemins que j'ai choisis.

Enfin, puisqu'on garde toujours le meilleur pour la fin, j'adresse un MERCI tout particulier à Stéphane, qui a accepté de devenir mon mari au cours de cette dernière année de thèse. Il a su me « supporter », au sens propre comme au sens figuré, au cours de ces trois ans et plus particulièrement ces derniers mois, chose qui ne fut sans doute pas aisée tous les jours, vu ma bonne humeur et mon calme ! ?...

Elaboration et caractérisation de fils composites C/ Al - Infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage

La demande en électricité augmentant, de nouveaux câbles haute-tension capables de transporter plus de courant, plus légers, à une température plus élevée et ceci sans augmentation de la flèche, sont nécessaires. Ainsi plusieurs partenaires (élaborateurs, producteurs et utilisateurs de câbles) se sont associés au sein d'un projet européen Brite-Euram afin de développer un fil composite conducteur qui servira de renfort à un câble aérien haute-tension innovant. Le couple fibres longues de carbone / aluminium pur est intéressant car il combine une haute résistance et une haute rigidité à une conductivité électrique élevée. L'objectif de la thèse est de développer un procédé d'élaboration continu, fonctionnant sous air, à pression atmosphérique, peu coûteux et permettant d'obtenir des fils composites contenant environ 50% en volume de fibres de carbone et de caractériser les produits.

Le développement d'un tel procédé passe par la maîtrise des deux principaux problèmes inhérents au couple carbone / aluminium, à savoir le non mouillage des fibres par l'aluminium liquide en dessous de 900°C et la formation de carbures fragiles à l'interface dès qu'il y a contact intime entre le carbone et l'aluminium liquide. Fort de l'expérience acquise au laboratoire nous avons choisi de promouvoir le mouillage chimique grâce à un sel fluoré à base de potassium et de zirconium.

Les travaux ont été menés sur des fibres Torayca T700S-12K avec 1% en masse d'ensimage avec de l'aluminium de pureté industrielle (99,7 % en masse), ceci dans le but de satisfaire le paramètre "coût" du cahier des charges.

La mèche de fibres étant ensimée, une première étape consiste en l'élimination de cette couche d'époxy par dégradation thermique. Le désensimage est une étape très délicate puisqu'il s'agit d'éliminer complètement la couche d'époxy sans dégrader les fibres (ce qui arrive dès 400°C). Il s'agit, d'une part, de construire un diagramme pour le choix des paramètres de désensimage (température du four, vitesse de défilement) entraînant la moins grande perte de propriétés mécaniques des fibres et, d'autre part, d'établir la cinétique du phénomène de désensimage afin de prévoir le désensimage « dynamique » sur le pilote en connaissant le profil thermique de la mèche pour des conditions opératoires données.

La mèche est ensuite trempée dans une solution aqueuse saturée d'un sel fluoré à 95°C et séchée. Ceci constitue la seconde étape, encore appelée traitement au flux et dont les paramètres sont la vitesse de défilement et la composition du flux. Il s'agit, dans cette étape, d'étudier plus particulièrement le vieillissement de la solution aqueuse et la qualité du dépôt de cristaux sur la mèche (morphologie, répartition et quantité), puis l'action du flux sur le mouillage des fibres par l'aluminium (détermination du schéma réactionnel). Ce schéma met en évidence la différence d'action de plusieurs composés fluorés ainsi que le rôle favorable de l'oxydation par l'air de l'aluminium natif.

Enfin, la mèche passe dans un bain d'aluminium liquide à 710°C sous air : c'est l'étape d'infiltration dont les paramètres sont la température du bain et la vitesse de défilement. Il s'agit dans cette dernière étape de définir la microstructure et les propriétés du fil composite élaboré selon les conditions optimales. Des observations fines au MET indiquent la présence de précipités Al_3Zr et Al_4C_3 à l'interface fibre/matrice. Cette adhésion chimique contribue à limiter la tenue mécanique du fil tout comme la distribution inhomogène des fibres, la présence de porosités résiduelles et de cryolithe solidifiée. Le meilleur fil composite a été obtenu pour une vitesse lente (1 m/min) et une température de bain moyenne (710°C). Sa résistance à la traction ne dépasse pas 520 MPa pour une fraction volumique de fibres de 40 %.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

Chapitre I : Composites à matrice métallique : caractéristiques du système C/Al
--

1. LES CMM DANS LE CADRE DE L'ÉTUDE.....	7
1.1. Les CMM et les CMA	7
1.1.1. Généralités.....	7
1.1.2. Les CMM renforcés par des fibres longues	9
1.2. Contexte de l'étude	12
1.2.1. Etat de l'art - Objectifs.....	12
1.2.2. Résultats importants issus du projet	14
1.2.3. Exploitation des fils composites produits.....	16
1.3. Les matériaux concurrents	17
1.3.1. Le conducteur développé par 3M	17
1.3.2. Les fils composites produits à Northeastern University, Boston	19
1.3.3. Le conducteur composite développé au Japon	20
2. PROBLÈMES LIÉS AU SYSTÈME CARBONE/ALUMINIUM	22
2.1. Mouillage et infiltration	22
2.1.1. Mouillage	22
2.1.2. Phénomènes interfaciaux intervenant au cours du mouillage et de l'infiltration	25
2.1.3. Infiltration de préformes fibreuses	27
2.1.4. Amélioration du mouillage.....	29
2.2. Formation de carbures - Réactivité.....	32
2.2.1. Introduction à la structure des fibres de carbone	32
2.2.2. Réactivité des fibres vis-à-vis de l'aluminium liquide.....	33
3. ELABORATION : DU FIL COMPOSITE AU CÂBLE ÉLECTRIQUE	38
3.1. Elaboration des CMM : application aux fils composites	38
3.1.1. Pression élevée.....	39
3.1.2. Pression moyenne.....	40
3.1.3. Pression capillaire	42
3.2. Construction des câbles électriques	46
3.2.1. Le câblage : définitions	46
3.2.2. Procédé de fabrication	47
RÉSUMÉ	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	51

Chapitre II : Techniques expérimentales, matériaux et procédé
--

1. MOYENS DE CARACTÉRISATION.....	57
1.1. Observations - Analyses	57
1.1.1. Polissage.....	57
1.1.2. Microscopie électronique à balayage	57
1.1.3. Microscopie électronique en transmission	58

1.1.4. Diffraction de rayons X.....	58
1.1.5. Analyses thermiques - Spectrométrie de masse.....	59
1.2. <i>Caractérisations mécaniques</i>	60
1.2.1. Essais de traction sur monofilaments	60
1.2.2. Essais de traction sur fils composites	62
2. MATÉRIAUX DE L'ETUDE	64
2.1. <i>Fibres de carbone ex-PAN</i>	64
2.1.1. Eléments bibliographiques	64
2.1.2. Choix des fibres - Caractéristiques.....	66
2.2. <i>Flux : K_2ZrF_6</i>	69
2.2.1. Action du flux.....	69
2.2.2. Flux choisi - Caractéristiques	73
2.3. <i>Matrice d'aluminium</i>	81
2.3.1. Propriétés physiques.....	82
2.3.2. Propriétés mécaniques.....	83
3. PROCÉDÉ D'ÉLABORATION	84
3.1. <i>Résultats préliminaires</i>	84
3.1.1. Matériaux et procédé	84
3.1.2. Résultats	85
3.2. <i>Procédé actuel</i>	87
3.2.1. Description	87
3.2.2. Paramètres " procédé " aux différentes étapes.....	88
RÉSUMÉ	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

Chapitre III : Désensimage

1. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES	97
1.1. <i>Identification des phénomènes à 10°C/min</i>	97
1.1.1. L'analyse thermo-gravimétrique	97
1.1.2. Le couplage avec le spectromètre de masse	101
1.2. <i>Influence de la vitesse de chauffe</i>	103
2. CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE L'ENSIMAGE	106
2.1. <i>Détermination de l'énergie d'activation</i>	107
2.1.1. Méthodes anisothermes	107
2.1.2. Méthode isotherme	111
2.1.3. Discussion	114
2.2. <i>Détermination de la fonction : $f(\alpha)$</i>	115
2.2.1. Méthode " totalement " anisotherme, $E_a = 53,6$ kJ/mol.....	116
2.2.2. Méthode anisotherme avec $E_a = 100$ kJ/mol.....	118
2.3. <i>Approximation des anisothermes et isothermes</i>	120
2.4. <i>Influence des paramètres cinétiques</i>	123
3. APPLICATION AU DÉSENSIMAGE DYNAMIQUE SUR PILOTE.....	126
3.1. <i>Différents moyens de désensimage thermique</i>	126
3.1.1. Les fours.....	126
3.1.2. Désensimage APNEP (par EATL, partenaire du projet)	131
3.1.3. Commentaires - Choix du four	133

3.2. Essais en vue de la construction du diagramme " pratique "	133
3.2.1. Quantification du désensimage	134
3.2.2. Influence des paramètres " procédé " sur la dégradation des fibres	136
3.2.3. Profils thermiques de la mèche dans les conditions de désensimage dynamique.....	138
3.3. Optimisation du désensimage.....	139
3.3.1. Diagramme " statique "	140
3.3.2. Diagramme " dynamique "	141
3.3.3. Domaine de validité du modèle cinétique	145
RÉSUMÉ	148
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	150

Chapitre IV : Traitement au flux, conséquences sur le mouillage C/Al

1. TRAITEMENT AU FLUX.....	155
1.1. La solution aqueuse.....	155
1.1.1. Préliminaires : diagramme de solubilité	155
1.1.1.1. Présentation du diagramme de phases K ₂ ZrF ₆ -K ₃ ZrF ₇ -H ₂ O	156
1.1.1.2. Evaporation de l'eau	158
1.1.1.3. Prélèvement discontinu de la solution saturée.....	159
1.1.1.4. Refroidissement et re-chauffage de la solution	159
1.1.2. Vieillissement en cours d'utilisation.....	160
1.1.2.1. Mode opératoire	160
1.1.2.2. Résultats	161
1.1.3. Vieillissement au cours d'utilisations successives	162
1.1.3.1. OBSERVATIONS	163
A) ESSAI SUR PILOTE AVEC UN FLUX NEUF.....	163
b) Essai sur pilote avec un flux " usagé "	164
1.1.3.2. Discussion	166
a) Influence de l'état physique du flux : gros cristaux (flux " usagé ") / fins cristaux (flux " usagé "-broyé)	166
b) Effet de la proportion de flux sur la réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium.....	167
1.2. Analyse du dépôt et ses conséquences	172
1.2.1. Qualité du dépôt	173
1.2.1.1. Répartition du dépôt dans la mèche (étude à l'échelle de la mèche).....	173
1.2.1.2. Morphologie des cristaux (étude à l'échelle de la fibre)	174
1.2.2. Quantité déposée	176
1.2.2.1. Influence de la vitesse de défilement.....	176
1.2.2.2. Influence de l'atmosphère vis-à-vis de la réactivité du flux envers l'alumine et l'aluminium	177
1.2.2.3. Influence de l'état physique du flux.....	178
1.2.3. Propriétés des fibres après fluxage.....	180
2. ACTION DU FLUX SUR LE MOUILLAGE	181
2.1. COMPREHENSION DU SCHEMA REACTIONNEL	181
2.1.1. PRESENTATION DES FLUX ETUDIES	181
2.1.2. Action des flux sur l'alumine	183
2.1.3. Action des flux sur l'aluminium solide	187
2.1.3.1. ATD à vitesse lente (10°C/min).....	188

a) Mélanges compactés	188
b) Mélanges non compactés	190
2.1.3.2. ATD à vitesse rapide (100°C/min)	191
2.2. Simulation de la réaction flux/bain aluminium liquide	192
2.2.1. Analyses thermiques différentielles à 100°C/min sur des bicouches	192
2.2.2. Les différentes phases en présence	195
2.3. Activation chimique du mouillage C/Al	197
2.3.1. Etude du mouillage : lame de Wilhelmy	197
2.3.1.1. Dispositif expérimental	197
2.3.1.2. Résultats	199
2.3.2. Application à l'infiltration en continu	200
RESUME	203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

Chapitre V : Propriétés des fils composites élaborés

1. CARACTÉRISATION DES FILS COMPOSITES	211
1.1. Microstructure	211
1.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	211
1.1.2. Microscopie électronique en transmission.....	217
1.2. Résultats des partenaires du projet	219
1.2.1. Fractions volumiques, coefficient de dilatation thermique, module de Young	219
1.2.2. Tenue à la corrosion	222
1.3. Propriétés en traction	225
1.3.1. Les fibres	226
1.3.2. Les fils composites	227
2. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES	232
2.1. Préliminaires : mise en forme du fil composite	232
2.1.1. Systèmes en sortie du bain.....	232
2.1.2. Systèmes de guidage à l'intérieur du bain.....	233
2.2. Paramètres " matériau "	234
2.2.1. Les fibres	234
2.2.2. Le flux	241
2.3. Paramètres " procédé "	243
2.3.1. Vitesse de défilement	243
2.3.2. Température du bain.....	246
2.4. Discussion.....	247
RÉSUMÉ	250
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	253
CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES	255

Annexes

Annexe 1 : Analyse Thermo-Gravimétrique	2
Annexe 2 : Couplage thermobalance / spectromètre de masse	4
Annexe 3 : Analyse Thermique Différentielle	7
Annexe 4 : Analyse quantitative en diffraction RX	8
Annexe 5 : Méthodes de calcul de E_a à partir d'ATG anisothermes	11
Annexe 6 : Modèles cinétiques utilisés pour la méthode IKP	15
Annexe 7 : Equivalence temps / température	16
Annexe 8 : Calcul de la fonction $f(a)$ par la méthode de Rose & al.	21
Annexe 9 : Calcul de la fonction $f(a)$ par la méthode isotherme	23
Annexe 10 : ATG et profils thermiques des fibres désensimées à 690, 720 et 760°C	26
Annexe 11 : ATD sur les mélanges homogènes de poudres non compactées C95/aluminium à 20 et 80 % en masse flux	29
Annexe 12 : ATD complémentaires sur les flux seuls	30
Annexe 13 : ATD complémentaires sur les mélanges homogènes de poudres flux/ 10 % masse alumine	33
Annexe 14 : Variation de masse lors des ATD sur les mélanges homogènes de poudres flux/35 % masse aluminium	36
Annexe 15 : ATD complémentaires à 10°C/min sur les mélanges homogènes de poudres flux/35 % masse aluminium compactés ou non	37
Annexe 16 : ATD complémentaires à 100°C/min sur les mélanges homogènes de poudres non compactées flux/35 % masse aluminium	41
Annexe 17 : ATD complémentaires à 100°C/min sur les bicouches flux/aluminium	45
Annexe 18 : Méthode des trois pesées, dilatométrie, " Grindo Sonic "	47
Annexe 19 : Section des fils composites	50
Annexe 20 : Résistance à la rupture des fibres extraites de la matrice	51
Annexe 21 : Essais de traction complémentaires sur fils composites	52

Introduction

Les transformations du monde de l'électricité de ces dernières années conduisent la plupart des compagnies à faire évoluer les méthodes de conception et de pérennité de leurs réseaux. Dans ce contexte caractérisé par plusieurs facteurs, parfois divergents, - libéralisation et accroissement des échanges électriques entre pays, préoccupations environnementales grandissantes qui rendent l'obtention de nouveaux couloirs de passage très délicate et allègement des investissements en capital - les transporteurs d'électricité favorisent plutôt l'optimisation des lignes existantes et cherchent des moyens pour accroître leur capacité de transit. En effet, en haute et très haute tension (225 et 400 kV), les câbles à isolation gazeuse souterrains restent chers (10 à 20 fois plus chers que les câbles aériens) et sont donc principalement employés dans les zones fortement urbanisées aux abords ou à l'intérieur des grandes villes. Egalement, ces câbles souterrains sont parfois utilisés pour résoudre des problèmes locaux particuliers, techniques ou d'environnement, pour lesquels la mise en œuvre de lignes aériennes est difficile ou impossible. Toutefois, les lignes aériennes sont préférées chaque fois que cela est possible, en raison de leur plus faible coût. C'est pourquoi, un effort important est fait autour des ouvrages aériens. Cet effort concerne non seulement la construction de nouvelles lignes (mise au point de logiciels simulant l'impact des ouvrages dans leur environnement, puis comparaison de plusieurs variantes afin d'aider au choix définitif du tracé, dans le but de faciliter le dialogue entre les élus locaux, les administrations et le concepteur à tous les stades de la procédure de construction), mais surtout l'amélioration des lignes existantes. Pour une question de coût, les pylônes et accessoires actuels sont conservés et ce dernier point se traduit alors par la recherche de nouveaux câbles capables de transporter plus efficacement l'énergie électrique (*Techniques de l'Ingénieur*, D4-445 et D4-520).

Les composites à matrice métallique renforcée par des fibres longues, combinant les propriétés de la matrice et celles du renfort, ont une rigidité spécifique et une résistance à la traction dans le sens des fibres élevées, un coefficient de dilatation thermique et une densité relativement faibles, une bonne conductivité électrique (pour les matrices d'aluminium ou de cuivre). De tels fils composites seraient donc de bons candidats pour le développement d'un nouveau type de conducteur électrique. La nécessité d'une bonne conductivité électrique pour une telle application oriente le choix de la matrice vers l'aluminium pur. Par contre, différents renforts peuvent être envisagés : les fibres oxydes ou les fibres de carbone. Les premières sont stables d'un point de vue chimique à haute température contrairement aux secondes qui s'oxydent sous air ou se dégradent au contact du métal liquide dès 500°C. Ainsi, le non-mouillage des fibres oxydes par l'aluminium liquide en l'absence de

pressions élevées sera facilement surmonté (élévation de la température d'infiltration) alors qu'il constituera l'étape limitante du procédé pour les fibres de carbone.

Si les propriétés apportées par un fil composite à fibres longues sont indéniables pour une telle application, par rapport à celles des câbles actuellement mis sur le marché, le problème de l'élaboration à faible coût reste un défi à surmonter. Les procédés continus sont rares et pas totalement maîtrisés du fait des incompatibilités physico-chimiques qui peuvent exister entre le renfort et la matrice. Parmi les différents procédés d'élaboration existants (en phase gazeuse, solide ou liquide), ce sont ceux en phase liquide qui donnent le meilleur compromis entre propriétés et coût.

Cette idée d'utiliser des fils composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres longues est récente et fait l'objet de recherches dans les pays leaders sur le marché de l'électricité (production et consommation), comme les Etats-Unis ou le Japon. Ces derniers ont d'ailleurs développé des fils composites à fibres $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ et à fibres SiC/Al par des procédés continus en phase liquide.

Il apparaît alors essentiel que l'Europe, grande productrice et consommatrice d'électricité, occupe une place de choix face à la concurrence en ce qui concerne l'industrie des conducteurs. C'est pourquoi différents industriels (fabricants et utilisateurs de câbles) et laboratoires de recherche se sont associés au sein d'un projet européen Brite-EuRam visant au développement et à la production d'un nouveau câble aérien haute tension.

Cette étude, en cinq chapitres, s'inscrit donc dans ce projet européen, le but étant de développer un procédé d'élaboration industrialisable, donc à faible coût, permettant d'obtenir un fil composite répondant à un cahier des charges défini par l'ensemble des partenaires.

Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique en trois parties. La première partie expose les propriétés des composites à matrice métallique et plus particulièrement des composites renforcés par des fibres longues, ainsi que les grandes lignes du projet européen Brite-EuRam à la base de cette étude. Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux problèmes inhérents au système carbone/aluminium liquide, à savoir le non-mouillage spontané sous air et sous faible pression des fibres de carbone par l'aluminium liquide aux températures classiques d'élaboration (700°C environ) et la formation de carbures d'aluminium à l'interface fibre/matrice. Enfin, une troisième partie traite des différentes méthodes d'élaboration en phase liquide et de la fabrication des câbles électriques.

Le **second chapitre**, également divisé en trois parties, détaille les différents moyens de caractérisation utilisés dans cette étude, les matériaux choisis et le procédé d'élaboration développé au laboratoire. Les renforts majoritairement utilisés sont des fibres de carbone ex-PAN à haute résistance de la société Soficar-Toray (commercialisées en mèches de 12000 fibres de 5 à 7 μm de diamètre avec un ensimage époxy de 1 % en masse). La matrice est un aluminium de pureté industrielle (A7 à 99,7 % en masse d'Al). L'agent mouillant est un sel fluoré de potassium et de zirconium, déposé sur les fibres avant

infiltration. Le procédé d'élaboration qui nous intéresse ici fonctionne en continu sous air et sous pression atmosphérique et est constitué de trois étapes : le désensimage (pyrolyse du polymère à la surface des fibres), le traitement au flux (dépôt de cristaux de sel fluoré sur la mèche par l'intermédiaire d'une solution aqueuse saturée) et l'imprégnation de la mèche par l'aluminium liquide. Ce pilote conditionne les trois chapitres suivants, relatifs à chacune des trois étapes précédentes.

Le désensimage est étudié dans le **troisième chapitre**. Après avoir cerné les différents phénomènes se produisant lors de cette première étape, un modèle cinétique du désensimage est proposé. Le four de désensimage ayant été choisi, les paramètres opératoires caractéristiques de cette étape (température du four et vitesse de défilement de la mèche) sont discutés en terme de dégradation mécanique des fibres et un diagramme « pratique » reliant ces paramètres est établi. Le modèle cinétique est alors appliqué à plusieurs conditions de désensimage sur pilote dans le but d'optimiser cette étape. Ce modèle analytique est discuté, en particulier, en terme de domaines de validité.

Le **quatrième chapitre** est dédié à la seconde étape du procédé, le traitement au flux, et se compose de deux parties. La première traite de la solution aqueuse de sel(s) fluoré(s) d'un point de vue composition et vieillissement (au cours du temps et des utilisations successives) et du dépôt ainsi obtenu sur la mèche de fibres d'un point de vue morphologie et quantité selon les conditions d'élaboration (influence de l'état physique du flux et de la vitesse de défilement). La deuxième partie s'attache à décrire l'action du flux sur l'alumine (présente dans notre système en surface du bain d'aluminium au contact de l'air) et sur l'aluminium liquide comme solide, mais aussi l'activation chimique du mouillage des fibres par l'aluminium liquide en fonction de la composition du flux.

Le **cinquième et dernier chapitre** expose les propriétés des fils composites obtenus. En premier lieu, les propriétés microstructurales, physiques, de tenue à la corrosion et de résistance à la traction sont détaillées pour un fil composite type. Puis, l'influence des paramètres « matériau » et « procédé » est discutée afin de déduire les conditions optimales d'élaboration pour l'obtention d'un fil composite répondant au cahier des charges.

Enfin, nous concluons quant à l'apport de cette étude et aux perspectives qu'elle ouvre d'un point de vue scientifique et industriel.

Chapitre I :

Composites à matrice métallique : caractéristiques du système C/Al

Comme nous l'avons dit en introduction à cette étude, le monde de l'électricité est tel, qu'actuellement la recherche sur la distribution s'oriente vers l'optimisation des lignes aériennes existantes, i.e. vers la mise au point de nouveaux câbles très résistants transportant plus efficacement l'énergie électrique. Les composites à matrice métallique (CMM), de par leurs propriétés physiques et mécaniques, semblent bien adaptés aux applications dans les conducteurs électriques.

Ainsi, dans ce chapitre, une première partie, explicitant les propriétés des CMM (plus particulièrement les composites à matrice d'aluminium, ou CMA) et le contexte industriel du projet européen Brite-EuRam, montrera l'intérêt de ces matériaux pour application dans un nouveau concept de câbles à haute tension. En tant que laboratoire de recherche, notre but est de développer un procédé d'élaboration en continu à coût réduit de fils composites à fibres longues de carbone et matrice d'aluminium. Nous avons choisi l'infiltration à pression atmosphérique par un métal liquide, cette méthode apparaissant comme étant la meilleure pour l'élaboration des CMM. Une deuxième partie s'attachera donc à décrire les problèmes liés au système carbone/aluminium liquide, à savoir le non-mouillage des fibres de carbone par l'aluminium liquide et la formation de carbures d'aluminium fragiles à l'interface. Enfin, une troisième partie permettra de justifier le choix de la méthode d'élaboration, les différents procédés en phase liquide ayant été au préalable exposés.

Sommaire

1. LES CMM DANS LE CADRE DE L'ETUDE.....	7
1.1. Les CMM et les CMA	7
1.1.1. Généralités	7
1.1.2. Les CMM renforcés par des fibres longues	9
1.1.2.1. Sélection des matériaux	9
1.1.2.2. Applications : CMA renforcés par des fibres de carbone	11
1.1.2.3. Considérations pour usage industriel.....	11
1.2. Contexte de l'étude	12
1.2.1. Etat de l'art - Objectifs	12
1.2.1.1. Etat de l'art.....	12
1.2.1.2. Objectifs	13
1.2.2. Résultats importants issus du projet.....	14
1.2.3. Exploitation des fils composites produits	16
1.3. Les matériaux concurrents.....	17
1.3.1. Le conducteur développé par 3M	17
1.3.2. Les fils composites produits à Northeastern University, Boston	19
1.3.3. Le conducteur composite développé au Japon	20
2. PROBLEMES LIES AU SYSTEME CARBONE/ALUMINIUM	22
2.1. Mouillage et infiltration	22
2.1.1. Mouillage.....	22
2.1.1.1. Rappels théoriques.....	22
2.1.1.2. Méthode de mesure. Application aux systèmes céramiques/aluminium.....	23
2.1.2. Phénomènes interfaciaux intervenant au cours du mouillage et de l'infiltration.....	25
2.1.3. Infiltration de préformes fibreuses	27
2.1.4. Amélioration du mouillage	29
2.1.4.1. Modification de la matrice.....	29
2.1.4.2. Modification de la surface des fibres.....	30
a) Traitement aux alcalins	30
b) Revêtement par des métaux nobles ou de transition	30
c) Dépôt de céramiques.....	31
d) Traitement aux fluorures.....	31
2.2. Formation de carbures - Réactivité	32
2.2.1. Introduction à la structure des fibres de carbone.....	32
2.2.1.1. Structures graphitique et turbostratique.....	32
2.2.1.2. USB – Sites actifs	33
2.2.2. Réactivité des fibres vis-à-vis de l'aluminium liquide	33
2.2.2.1. Cinétique de formation des Al_4C_3	34
2.2.2.2. Influence des Al_4C_3 sur les propriétés des fibres	35
2.2.2.3. Influence de l'oxygène	37
3. ELABORATION : DU FIL COMPOSITE AU CABLE ELECTRIQUE.....	38
3.1. Elaboration des CMM : application aux fils composites	38
3.1.1. Pression élevée	39
3.1.2. Pression moyenne	40
3.1.3. Pression capillaire.....	42
3.1.3.1. Rendre l'infiltration spontanée	42
3.1.3.2. Autres méthodes	44
a) Infiltration à l'aide de forces de Lorentz	44
b) Infiltration sous ultrasons	45
3.2. Construction des câbles électriques	46
3.2.1. Le câblage : définitions	46
3.2.2. Procédé de fabrication	47
RESUME.....	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

1. LES CMM DANS LE CADRE DE L'ETUDE

La technologie des CMM est d'une importance hautement stratégique dans pratiquement tous les pays développés. Des facteurs de croissance du marché égaux à 10 sont attendus dans les prochaines années. Actuellement, la consommation mondiale annuelle de CMM base aluminium est estimée à 5000 tonnes, la plupart de ces composites étant à renfort particulaire. Les CMM fibres longues sont, quant à eux, limités à des applications à haute performance, telles que celles développées dans les secteurs de l'aérospatiale ou de l'électronique, mais vont gagner du terrain avec le développement de fibres et de procédés moins chers.

Les Etats-Unis, le Japon et certainement la Chine sont en train de développer des CMM du type fils composites à fibres longues pour une nouvelle génération de câbles aériens promettant des performances supérieures. Ceci s'explique s'en doute par leur place de leader sur le marché de la production et de la distribution d'électricité : les Etats-Unis sont les premiers producteurs et consommateurs mondiaux d'électricité, suivis par le Japon en ce qui concerne la consommation [1]. Ces nouveaux conducteurs auront un effet significatif sur la transmission de l'électricité et contribueront fortement à la stabilisation de l'approvisionnement en énergie électrique à des coûts raisonnables, améliorant de ce fait la productivité et la compétitivité de l'industrie électrique. Une diminution des taux de croissance du coût de l'énergie aurait aussi un effet positif sur le pouvoir d'achat des particuliers, en conséquence de quoi la demande serait stabilisée. Le premier fabricant de câbles aériens à base de fils composites aura un avantage commercial certain sur la concurrence en matière de fils unitaires et de câbles. Il est d'une importance stratégique que celui-ci émane de l'industrie européenne des conducteurs. Ainsi, l'Europe pourrait affermir sa position vis-à-vis de l'Amérique et de l'Asie et gagner des parts de marché perdues auparavant.

Cette partie s'articule donc en trois paragraphes. Un premier paragraphe discutera des propriétés des CMM et plus particulièrement des composites renforcés par des fibres longues et des composites à matrice d'aluminium. Dans un second paragraphe, le projet européen donnant lieu à cette thèse sera détaillé en terme de cahier des charges et de résultats marquants. Enfin, un troisième paragraphe exposera les matériaux concurrents élaborés aux Etats-Unis et au Japon.

1.1. Les CMM et les CMA

1.1.1. Généralités

La recherche en matériaux composites commence dès 1965, motivée par une demande croissante de matériaux plus rigides, plus résistants et plus légers dans les domaines de l'aérospatiale,

l'énergie et la construction civile. **De nos jours les CMM occupent encore une faible part dans l'industrie** (marché de 5000 t/an), **en partie à cause des procédés de fabrication difficiles à maîtriser et du coût élevé de certains renforts**. L'élaboration à l'échelle industrielle à des coûts plus acceptables reste le défi des années à venir [2, 3].

Il existe une large gamme de composites à matrice métallique (CMM) définie par la nature de la matrice et celle du renfort, la géométrie du renfort et sa fraction volumique.

Les matériaux couramment employés pour la matrice sont : les alliages d'aluminium, de titane ou de magnésium, le cuivre et les intermétalliques. Parmi ceux-ci, l'aluminium occupe une place de choix de par ses propriétés : faible densité, bonne résistance à la corrosion et point de fusion relativement bas. Mais, par contre, l'aluminium possède un faible module de Young, des propriétés mécaniques modestes et un large coefficient de dilatation que les renforts sont amenés à compenser.

Ces renforts peuvent être en carbone ou en céramique, ou encore métalliques. Mais ceux qui sont typiquement utilisés sont en céramique, de sorte qu'ils apportent à la fois une bonne rigidité, une forte résistance mécanique et une densité relativement basse. Les renforts sont répartis selon différentes géométries : les fibres longues, les fibres courtes ou whiskers, les particules et très récemment les préformes 3D isotropes (mousses). **Les CMM renforcés par des fibres longues ont de très bonnes propriétés dans le sens des fibres mais sont encore très chers de par le prix des fibres et de la complexité du procédé d'élaboration.** Ceux qui sont renforcés par des fibres courtes ont des propriétés isotropes dans le plan mais une résistance plus faible que les composites renforcés par des fibres longues dans le sens des fibres. Par contre, ils sont moins chers. Quant aux composites à renforts particuliers, ils offrent des propriétés encore moindres mais sont entièrement isotropes et sont disponibles à bas prix.

L'idée fondamentale des CMM est de combiner l'excellente ductilité et aptitude à la mise en forme de la matrice à la rigidité et capacité à supporter les charges du renfort, ou encore la conductivité thermique de la matrice au faible coefficient de dilatation thermique du renfort.

Les propriétés intéressantes des CMM sont : une bonne rigidité, des bonnes résistances à la traction, à la fatigue et à l'usure, ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique (CTE). L'addition d'un renfort métallique ou céramique rigide au métal de la matrice induit une augmentation du module élastique, ou module de Young. Dans la mesure où le renfort céramique et la matrice ont environ la même densité, il s'ensuit une propriété forte intéressante pour les CMM, i.e. une bonne rigidité spécifique (module rapporté à la densité). Ainsi, un gain en masse peut être obtenu dans les structures. De plus, les renforts céramiques ont une bonne résistance à la traction, propriété qui peut être mise en exergue selon la morphologie du renfort, la direction de l'application de la charge et la qualité de l'interface renfort/matrice. Par exemple, une bonne résistance spécifique est atteinte dans le sens des fibres pour les composites à fibres longues. Il est à noter que **le gain en**

résistance est directement lié à la fraction volumique de fibres. L'amélioration de la résistance à la fatigue, et donc à l'amorçage et à la propagation des fissures, est différente selon la morphologie du renfort employé et la qualité de l'interface renfort/matrice. Il en est de même pour la résistance à l'usure ; c'est pourquoi actuellement seuls les composites particuliers trouvent des applications dans ce domaine. Le faible CTE est obtenu par l'association d'un renfort à très faible CTE (proche de zéro voire négatif) à un métal à fort CTE.

Les CMM trouvent des applications dans les domaines de l'aéronautique, l'aérospatiale, l'automobile, dans certains produits commerciaux ou industriels, dans les boîtiers pour l'électronique. L'aérospatiale est bien évidemment le domaine qui a permis le développement des CMM, et ce par la quête d'une réduction en masse et de performances améliorées. Ainsi, les composites à base aluminium renforcés par des particules de SiC sont utilisés dans les structures d'avion ou pièces de retord d'hélicoptère, qui demandent une haute rigidité, ou encore dans les turbines à gaz, qui nécessitent des matériaux légers à haute performance. Pour les structures spatiales, un composite base aluminium à fibres longues de carbone a été choisi pour sa légèreté, sa rigidité et sa résistance, mais aussi pour son faible CTE et sa conductivité thermique. Dans l'automobile, où les propriétés requises sont la rigidité, la résistance à l'usure et à la fatigue, les composites base aluminium sont largement utilisés : dans les pistons (renforts à fibres courtes de carbone ou d'alumine, ou à particules de SiC), pour les systèmes de freinage ou les arbres moteurs. Par produits commerciaux ou industriels, on entend les équipements de loisirs (golf, cyclisme) ou les substrats pour les disques durs en micro-informatique [4].

1.1.2. Les CMM renforcés par des fibres longues [5]

Les principaux avantages des CMM à fibres longues sont une rigidité spécifique et une résistance élevées, ainsi que des propriétés optimisées. Les principaux inconvénients sont le coût élevé des fibres longues, la difficulté d'élaborer le matériau composite, leurs propriétés anisotropes et leur mauvaise aptitude à la mise en forme.

1.1.2.1. Sélection des matériaux

Le choix de la matrice est gouverné par les propriétés mécaniques pondérées par la densité, et par les caractéristiques à température élevée. A cela, il faut ajouter la compatibilité chimique de la matrice avec le renfort. Par ailleurs, quand il s'agit de réaliser une bonne conductivité (thermique ou électrique), on préfère le cuivre et l'aluminium à leurs alliages.

La sélection des fibres se fait selon plusieurs critères : la résistance et la rigidité spécifiques, le coût, la compatibilité chimique avec la matrice et, pour certaines applications

particulières, des propriétés telles que la conductivité électrique et thermique ou le coefficient de dilatation thermique.

Les fibres sont commercialisées sous forme de monofilaments (80 à 150 μm de diamètre) ou de mèches bobinées (contenant des centaines voire des milliers de fibres, de 5 à 15 μm de diamètre). L'avantage des monofilaments est la réduction de la proportion de réactions avec la matrice en raison d'une plus faible surface spécifique et permettent d'avoir un espace inter-fibres plus grand, facilitant le remplissage des cavités. Les mèches de fibres sont pour leur part moins chères et peuvent être commercialisées sous forme de tissus 2D et ainsi être utilisées pour l'élaboration de fines structures.

Les principaux types de renfort sont les fibres de carbone et les fibres d'oxydes. Les fibres de carbone sont très légères (de l'ordre de $1,8 \text{ g/cm}^3$) et sont un des renforts les plus utilisés dans les composites. Il faut savoir que si elles sont stables sous vide jusqu'à des températures supérieures à 1000°C , elles commencent à s'oxyder dès 500°C sous air. Les fibres d'oxydes sont alors préférées comme renfort car elles sont stables dans l'air à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$), stables dans les métaux liquides, et ont un module de Young élevé (équivalent à celui des fibres de carbone). Par contre, elles ont une densité élevée ($3,9 \text{ g/cm}^3$ maximum) et une résistance à la traction peu élevée. Elles présentent un avantage pour l'infiltration par les métaux liquides car il y a un très bon contact direct entre les deux composants et donc un bon lien interfacial. Les principales caractéristiques de ces renforts sont répertoriées dans le *Tableau I-1* [6].

Type de fibres		Nom commercial	D (μm)	d (g/cm^3)	σ_r (MPa)	E (GPa)	CTE ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	Prix (Frs/kg)
Carbone (ex-PAN)	HS	T700S	7	1,8	4900	230	-0,38	250
	HS	T300	7	1,76	3530	230	0,4	250
	HM	M40J	5	1,77	4410	377	-0,83	1000
Carbone (ex-brai)		P100	10	2,15	3370	724	-1,45	10000
Oxyde		Nextel 312	11 ou 9	2,7	1700	150	3	1500
		Nextel 610	11	3,9	1900	373	7,9	4000
SiC		Nicalon NL200	12-14	2,55	3000	220	3,2	7000

Tableau I-1 : Comparaison des propriétés et du prix de différentes fibres

Les CMM à fibres longues sont des matériaux coûteux, et ce à cause des méthodes d'élaboration et du prix des constituants. Le prix des fibres est d'autant plus élevé que le volume du marché est faible. Les mèches de fibres sont moins chères que les monofilaments et sont disponibles commercialement en plus grande quantité, ce qui est un avantage pour le développement des CMM dans des applications commercialisées.

L'interface fibre/matrice est cruciale pour les propriétés mécaniques du composite, puisqu'elle permet le transfert de charge. La stabilité thermochimique de cette interface est également importante, puisque des réactions nuisibles peuvent avoir lieu entre les fibres et la matrice pendant l'élaboration et l'utilisation des composites.

1.1.2.2. Applications : CMA renforcés par des fibres de carbone

Les composites fibres de carbone/matrice aluminium sont les CMM avec la rigidité spécifique la plus élevée. La haute performance des nouvelles fibres de carbone mises sur le marché combinée aux bonnes propriétés spécifiques de l'aluminium en font de bons candidats pour les matériaux aérospatiaux. C'est essentiellement dans ce secteur d'activité qu'ils ont connu un fort développement. Ces composites C/Al présentent cependant des inconvénients. Premièrement, **la différence de potentiel galvanique élevée entre fibres et matrice provoque la corrosion des composites** dont certaines fibres se trouvent exposées à l'air ambiant. Deuxièmement, la **combinaison de la haute réactivité et du non-mouillage fibre/matrice** rend difficile l'optimisation des procédés d'infiltration en phase liquide. Enfin, la **grande différence de coefficients de dilatation thermique** entre fibres et matrice conduit à une plus grande expansion de la matrice durant le cyclage thermique et peut en définitive réduire la résistance du composite par l'amorçage de fissures aux interfaces. Malgré ces inconvénients, les composites C/Al couvrent un champ très large d'applications dans le domaine des CMM à fibres longues : de l'antenne du télescope Hubble aux substrats pour l'électronique.

1.1.2.3. Considérations pour usage industriel

Plusieurs problèmes font que les CMM à fibres longues n'ont pas encore d'applications industrielles. Un des problèmes est sans conteste le coût : les matériaux de base, les procédés d'élaboration, la mise en forme, les finitions et le contrôle peuvent être onéreux. C'est entre autres pour cette raison que les applications actuelles sont cantonnées aux domaines de l'aérospatial, de l'électronique et du militaire. Une réduction du coût passera nécessairement par une utilisation croissante des CMM. Par ailleurs, il est difficile de quantifier la relation coût (production, qualification, maintenance) / bénéfice (propriétés, durée de vie). Il faut de plus prévoir un nouveau concept pour intégrer ce nouveau matériau à une structure, des essais et des contrôles spécifiques, les futures réparations de ces matériaux, le soudage éventuel à d'autres composants, ... En résumé, **les barrières technologiques à un champ d'application plus large sont déterminantes pour le coût du matériau et résultent du manque d'expérience dans la conception et l'application.**

1.2. Contexte de l'étude [7]

Le projet européen Brite-EuRam, duquel découle cette thèse, s'intitule « *COntinuous PRocessing of Endless fibre-reinforced Metal wires* » ou COPREM. **L'objectif de ce projet de recherche est l'établissement des bases techniques pour l'élaboration en continu de fils composites par une méthode peu coûteuse capable d'être exploitée à la fois par les fabricants de câbles et les distributeurs d'électricité sous la forme de nouveaux conducteurs.** Ce projet vise également à renforcer la position de l'Europe dans les technologies des CMM. Ainsi, il regroupe différents partenaires, issus de la recherche ou de l'industrie :

- une université (l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve, Belgique) et des institutions de recherche (Armines – Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, France, et Austrian Research Centre Seibersdorf, Autriche),
- des fabricants de fils conducteurs (Lamitref, Belgique, et Berndorf, Autriche),
- des utilisateurs de câbles électriques en tant que distributeurs d'électricité (EDF, France, KEMA, Pays-Bas, et EA-Technology, Grande-Bretagne)

Dans cette partie, un premier paragraphe s'attachera à décrire l'état de l'art des câbles électriques haute-tension et des CMM pour cette application, ainsi que les objectifs du projet. Dans un second paragraphe, nous exposerons les principaux résultats issus du projet de recherche. Enfin, dans un troisième paragraphe le futur de ces fils sera envisagé.

1.2.1. Etat de l'art - Objectifs

1.2.1.1. Etat de l'art

Actuellement, les conducteurs aériens sont basés sur des structures toronnées composées de fils d'aluminium ou d'alliages d'aluminium faiblement allié (AlMgSi) avec ou sans renforcement d'acier revêtu ou non d'aluminium, et ayant des conductivités électriques et des résistances mécaniques diversifiées. Les propriétés typiques d'un conducteur entièrement en alliage d'aluminium 6061 (AAAC) sont 340 MPa pour la résistance en traction, 55-60 GPa pour le module de Young et $23 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour le CTE (propriétés également répertoriées dans le *Tableau I-2*). Les conducteurs standards de ce type sont utilisés dans le monde entier (en Europe, il existe 100000 km de lignes) et les techniques de fabrication telles le bobinage et le toronnage sont bien maîtrisées.

Du fait de la nécessité d'une combinaison entre une excellente conductivité électrique et une résistance mécanique du conducteur, les alliages d'aluminium utilisés ont atteint une limite. Les hauts CTE nécessitent des pylônes intermédiaires plus hauts pour compenser l'effet de fléchissement dû aux fluctuations de température été-hiver et aux variations de courant. Les renforts en acier permettent alors de s'affranchir de ce problème, au détriment d'une masse volumique plus élevée et

d'une conductivité électrique un peu plus faible, ce qui se traduit par une augmentation de la section du conducteur et par des charges plus élevées dues à la glace et au vent. Des alliages spéciaux de type INVAR sont aussi considérés comme substituts puisqu'ils ont un CTE plus faible et contrôlé dans une gamme de température donnée. Mais ces matériaux doivent être renforcés par des carbures ou des aluminures de nickel de façon à améliorer leurs propriétés mécaniques. Leur coût et masse spécifique sont alors plus élevés et leur conductivité plus faible.

Comme il n'y a pas d'alternative sur le marché (les câbles enterrés utilisant l'isolation gazeuse ou des matériaux synthétiques sont 10 à 20 fois plus chers que les câbles aériens selon la gamme de voltage [8]), la recherche dans le domaine des conducteurs CMM se développe dans les pays comme les USA, le Japon et l'Europe, grands consommateurs d'électricité.

Les fils composites C/Al sont produits uniquement à l'échelle du laboratoire à cause du coût élevé du procédé et des fibres, et de la difficulté technique à vaincre le non-mouillage entre renfort de carbone et aluminium liquide. Une énergie extérieure (chimique ou mécanique) est alors bien souvent nécessaire pour établir une bonne liaison entre les fibres et la matrice. Différents procédés d'élaboration (en phase liquide et par voie solide) ont été identifiés et de bonnes propriétés mécaniques et physiques sont atteintes (CTE). Ces différentes voies d'élaboration seront développées dans le troisième paragraphe de ce chapitre.

Actuellement, les techniques d'élaboration des fils composites en voie d'industrialisation sont discontinues et coûteuses. Elles ne concernent que des faibles dimensions et ne sont pas transposables à des procédés continus.

Propriétés	Conducteurs toronnés conventionnels		Fils composites à 50 vol % fibres	
Matériaux	Al / âme acier	Tout Al (6---)	céramique	carbone
Résistance (MPa)	260-400	340	<1000	~ 1000-1500
Module (GPa)	62-90	55-60	130	>230
Densité (g/cm ³)	3,2-4,1	2,7	3	2,2
CTE (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	17-21	23	<10	<2
Conductivité électrique (10 ⁺⁶ .Ω ⁻¹ .m ⁻¹)	25-30	30	10-15	20-30

Tableau I-2 : Tableau présentant les propriétés des conducteurs conventionnels et le cahier des charges des futurs fils composites

1.2.1.2. Objectifs

Les fils composites fibres longues/matrice d'aluminium offrent des améliorations considérables au niveau des propriétés des fils conducteurs. Elles combinent les propriétés des fibres - haute résistance, haute rigidité et stabilité thermique - et de la matrice – bonne ductilité et conductivité électrique. A cela s'ajoute la faible densité des deux constituants. De telles propriétés ne pourraient

être obtenues avec du cuivre, de l'aluminium ou de l'acier seul. D'autre part, **les besoins industriels visent un transport plus efficace du courant électrique, une réduction des coûts d'utilisation et de maintenance et une augmentation du temps de service.** C'est pourquoi, il est envisagé d'utiliser les fils composites à fibres longues comme nouveau renfort dans un conducteur électrique innovant qui conduirait plus efficacement l'électricité à haute-tension. Les gains potentiels incluent une économie de 6 millions d'euros sur les pertes de transmission, et ce sur une période de 40 ans, ainsi qu'une diminution du nombre de stations et de lignes électriques requises chaque année en Europe.

Le projet a pour but le développement d'un procédé d'élaboration en continu et peu coûteux, permettant l'obtention d'un fil composite à base d'aluminium contenant 40 à 60 % en volume de fibres. Les différentes propriétés doivent satisfaire au cahier des charges présenté dans le *Tableau I-2* en gras. Ce projet comprend également une étude détaillée d'un nouveau concept de conducteur et une étude technico-économique tenant compte des aspects de fabrication et d'utilisation de ces nouveaux matériaux.

Les principaux challenges techniques de ce projet sont la réalisation continue et efficace du mouillage par le métal liquide et la minimisation des réactions interfaciales qui se produisent dès qu'il y a mouillage. D'un point de vue scientifique, il est attendu une meilleure compréhension et un meilleur contrôle des interactions procédé/microstructure/propriétés, une étude des interactions fibres/matrice, la détermination des propriétés mécaniques, physiques et de corrosion, une évaluation des différentes méthodes d'élaboration envisagées.

Une des principales améliorations attendues par les industriels, fabricants de câbles et distributeurs d'électricité, est la **production d'un nouveau câble européen pouvant transporter 30 à 50 % d'ampères en plus par rapport aux câbles actuels.** Ainsi, moins de lignes seront nécessaires et il y aura moins de pertes pour satisfaire la consommation en électricité annuelle qui augmente chaque année de 1 à 3,5 %. De plus, **dans le futur, des pylônes de transmission plus légers et plus bas pourront être envisagés grâce à la réduction en masse du fil conducteur et à son plus faible CTE.**

1.2.2. Résultats importants issus du projet

Le tout premier but est de développer un conducteur qui aurait une capacité plus élevée et qui pourrait être employé sur les lignes et structures existantes. Une possibilité est d'augmenter la température d'utilisation mais ceci est limité par l'allongement et la flèche du conducteur et les propriétés thermiques de l'alliage. Un câble avec une âme en fils composites présente une flèche plus faible qu'un câble avec une âme en acier toronnée, et ce grâce au CTE négatif des fibres de carbone. Il permet aussi une amélioration au niveau de la masse et de la conductivité électrique (âme conductrice) ce qui permet de diminuer les pertes lors de la transmission.

Il faut noter que, si un conducteur à base de fils composites possède de nombreux avantages à savoir une faible densité, une résistance plus élevée, une meilleure conductivité électrique et une flèche

diminuée, le module de Young est, quant à lui, plus élevé et donc représentera une difficulté lors de la mise en forme et de l'enroulement du conducteur sur la bobine réceptrice. En effet, cette rigidité des fils composites est un problème majeur en ce qui concerne leur toronnage. L'investissement dans une nouvelle machine à toronner ne serait pas rentabilisée par la production d'un seul conducteur ; aussi faudra-t-il utiliser les machines existantes dont les bobines réceptrices ont un diamètre non compatible avec la rigidité des fils composites. Pour développer un nouveau concept, différents types de conducteurs ont été simulés pour évaluer la flèche, la résistance à la traction, la masse linéique et la résistance électrique.

Dans un premier temps, la possibilité de remplacer l'âme acier conventionnelle par une âme en composite a été évaluée en modélisant les propriétés des deux types de câbles ainsi obtenus. Une conception nouvelle a également été testée : les fils composites étant répartis dans tout le conducteur et non plus uniquement au centre. Ce dernier concept se révèle inintéressant car il demande une fraction volumique de fibres élevée c'est-à-dire un coût plus élevé, pour une conductivité électrique plus faible. De plus, il ressort de cette étude que la production d'un câble, copie conforme des câbles actuels avec âme en acier toronnée, ne sera pas aisée car il sera difficile de toronner les fils composites compte tenu de leur haute rigidité.

Un nouveau concept a alors été étudié : un câble avec une âme composée de fils composites non toronnés et une couronne extérieure de fils d'aluminium purs toronnés. Il faut savoir que l'âme en fils non toronnés ne sera pas ronde, que les forces ne seront pas correctement réparties lors du chargement du conducteur, que le toronnage de l'âme améliore son élasticité (augmentation du module de Young). En conclusion, un tel concept n'est pas envisageable.

Après considération de ces différents concepts de conducteurs et des difficultés qu'ils impliquaient, **les partenaires ont préféré garder le concept actuel, c'est-à-dire une âme en fils composites toronnés entourée de fils toronnés d'aluminium pur**. Le recyclage d'un tel matériau peut alors être envisagé. Les fils composites peuvent être réutilisés ou, si ce n'est pas possible, fondus pour récupérer l'aluminium liquide, les fibres étant perdues. Toujours d'un point de vue environnemental, un tel conducteur serait avantageux car il permettrait de diminuer la hauteur des pylônes et serait en bonne adéquation avec les nouvelles normes européennes et mondiales sur l'installation de nouvelles lignes, tout en ayant une capacité supérieure.

Trois méthodes d'élaboration ont été envisagées par les différents partenaires : l'infiltration assistée chimiquement par un flux, l'infiltration sous pression et l'infiltration par agitation électromagnétique du bain d'aluminium. Le premier type de procédé fait l'objet de cette thèse. La technique d'infiltration sous pression gazeuse pour l'élaboration par pultrusion semi-continue (développée par ARCS) a été évaluée sur des fibres d'oxydes puis sur des fibres de carbone. Elle n'a pas été retenue dans la suite du projet car des problèmes de frottement dans le moule contenant

l'aluminium liquide et dans la filière de sortie ne permettaient pas l'obtention de longueurs supérieures à quelques décimètres. L'infiltration par agitation électromagnétique du bain d'aluminium (développée par EA-Technology) a, elle aussi, été abandonnée dans la suite du projet. Le principe de cette méthode est le suivant. Un creuset est préchauffé et placé dans un champ magnétique de 0,23 Tesla, puis un courant circule dans le métal liquide perpendiculairement au champ magnétique. En théorie, la force générée dans le métal liquide permet l'infiltration de la mèche de fibres. En pratique, cette force s'avère insuffisante pour rompre la pellicule d'alumine et permettre ainsi l'infiltration : il faudrait alors utiliser du flux dont le rôle est de dissoudre la pellicule d'alumine, comme on le verra au *Chapitre II*.

EA-Technology a également breveté un procédé plasma alimenté par micro-ondes, ou APNEP (Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma) pour traiter les fibres [9]. La puissance délivrée est de 5 kW. Une technique permet de repousser le plasma hors de la cavité micro-ondes (*cf. schéma Chapitre III, paragraphe 3.1.2.*), ainsi les fibres sont traitées de façon plus régulière et plus « douce ». Comme nous le verrons ultérieurement, cette technique est utilisée pour le désensimage et le revêtement des fibres. Le désensimage se fait sous atmosphère inerte (azote), à une vitesse de 1m/min, le débit d'azote étant variable. En ce qui concerne le revêtement, un dépôt de silice amorphe est réalisé par l'intermédiaire d'un gaz précurseur à base de silicium dans un gaz porteur (l'azote). Ce revêtement (d'épaisseur variant entre 0 et 500 nm) a pour but d'améliorer le mouillage et l'adhésion dans le composite et de protéger la fibre contre les réactions avec l'aluminium liquide.

Les autres résultats issus de ce projet traitent des propriétés physiques ou de corrosion du fil composite, et seront exposés dans le cinquième chapitre de ce manuscrit.

1.2.3. Exploitation des fils composites produits

Le câble développé dans le cadre du projet COPREM peut être utilisé de deux façons : en tant que ligne plus légère et plus résistante pour conduire la même quantité de courant avec moins de pertes, ou pour conduire des courants plus élevés à des températures plus importantes.

Le marché potentiel d'un tel conducteur peut être considéré de trois façons :

- Un remplacement « régional » du réseau européen, là où de plus hautes capacités de transmission sont nécessaires avec aussi peu que possible de nouvelles stations génératrices et/ou de lignes de transmission et sans accroître la hauteur des tours.
- Un remplacement local des lignes actuelles là où il y a une pression extérieure pour réduire l'impact visuel des lignes et des tours, due à la demande « environnementale », à des questions de sécurité et au tourisme...

- Un remplacement local pour construire des lignes là où il y a un besoin technique spécifique comme pour la traversée de larges rivières ou le risque d'une surcharge du conducteur par la glace.

De plus, **les fils composites pourront être assimilés à des demi-produits. Ils pourront être employés dans les systèmes de transport** (longerons, entretoises, ressorts ou inserts), **les machines-outils, la robotique ou les équipements de loisirs**. L'industrie aéronautique est intéressée pour en faire des matériaux de structure.

1.3. Les matériaux concurrents

Les concurrents connus à ce jour sont les Américains et les Japonais. Dans la bibliographie, on trouve essentiellement des références aux fils composites élaborés aux Etats-Unis. La société américaine 3M produit et commercialise un fil composite à fibres longues d'oxydes. Elle a également développé un câble aérien haute-tension, toujours en test à l'heure actuelle. Un autre procédé a été développé à Northeastern University à Boston par Blucher et des fils composites avec différentes combinaisons matrice/renfort y sont produits en collaboration avec l'Université de Vienne. Les Japonais, quant à eux, produisent un câble électrique à base de fils composites à fibres longues de SiC par un procédé développé par Tokyo Electric Power Co., Chubu Electric Power Co. et Hitachi Cable Ltd..

1.3.1. Le conducteur développé par 3M [10]

La compagnie américaine 3M et EDF se sont associés depuis quelques années pour développer un nouveau câble haute-tension. Les objectifs étaient les mêmes que les nôtres : conduire plus efficacement l'électricité, réduire les coûts et satisfaire à des impératifs environnementaux. **Le concept du conducteur est le suivant : une âme constituée de fils composites à fibres longues d'alumine et une jaquette constituée de fils toronnés d'aluminium pur ou allié (cf. Figure I-1).**

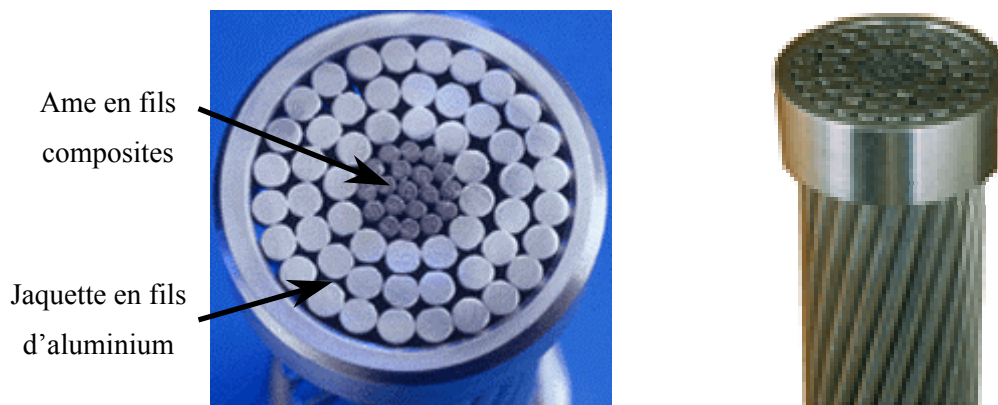


Figure I-1 : Conducteur d'aluminium renforcé par des fils composites, société 3M [10]

Le procédé d'élaboration de ces fils composites fonctionne en continu et utiliserait les ultrasons afin de promouvoir l'infiltration de la mèche de fibres et une filière pour obtenir une bonne circularité du composite (*cf. Figure I-2*). Le fil composite développé contient **60 % en volume de fibres céramiques Nextel 610** de 3M et est déjà commercialisé. Il existe des fils composites à matrice d'aluminium pur et d'autre à matrice d'aluminium allié avec 2 % en masse de cuivre. Les propriétés des fils composites à **matrice d'aluminium pur** sont regroupées dans le *Tableau I-3*, la **résistance en traction est de 1600 MPa**. L'avantage des fibres céramiques en alumine par rapport aux fibres de carbone est double. D'une part, il n'y a pas de corrosion galvanique avec les alliages d'aluminium, d'autre part les fibres d'alumine sont stables chimiquement en présence d'aluminium liquide.

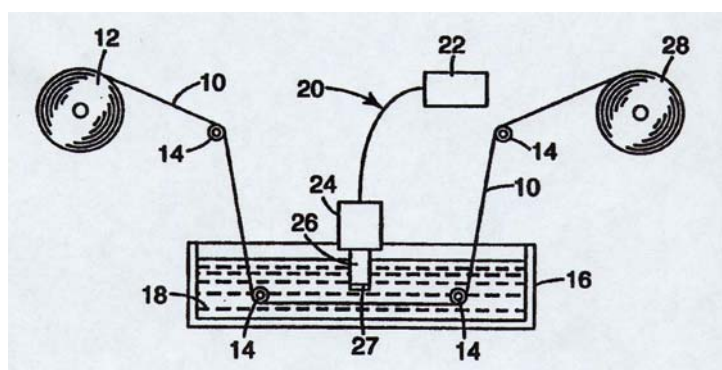


Figure I-2 : Procédé d'élaboration du fil composite 3M [11]

Propriétés du composite Al pur / 60 vol.% Nextel 610	
Module de Young longitudinal (GPa)	240
Résistance à la traction longitudinale (MPa)	1600
Résistance à la compression longitudinale (MPa)	1700
Résistance transversale à 1% de déformation (MPa)	120
Masse volumique (g/cm ³)	3,4
CTE longitudinal (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	7
Résistivité électrique longitudinale (10 ⁻⁶ .Ω.m)	0,066

Tableau I-3 : Propriétés des fils composites matrice d'aluminium pur/fibres céramiques Nextel 610 [12]

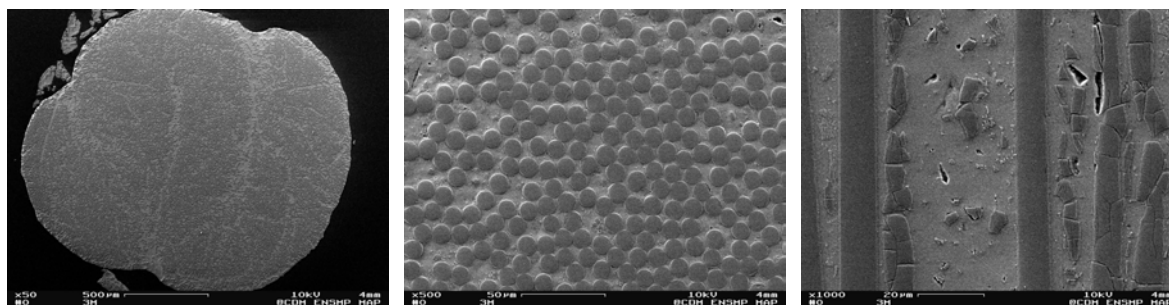


Figure I-3 : Micrographies (sections transversale et longitudinale) des fils composites produits par 3M

Du point de vue microstructural, la section du fil composite n'est pas parfaitement circulaire, par contre la répartition des fibres est homogène et les mèches sont correctement infiltrées. Sur une section longitudinale (cf. Figure I-3), certaines fibres apparaissent multi-fissurées.

1.3.2. Les fils composites produits à Northeastern University, Boston [13]

Le procédé d'élaboration utilisé permet l'infiltration en continu sous pression gazeuse (argon) de fibres longues par l'aluminium liquide.

Comme on peut le voir sur la Figure I-4, ce procédé peut être utilisé avec différents métaux liquides et différents renforts ce qui permet de nombreuses combinaisons. La vitesse de défilement peut atteindre 15 m/min et les temps de contact avec l'aluminium liquide sont inférieurs à la seconde. Dès que les fibres entrent dans le bain d'aluminium liquide, la pression est appliquée et la solidification a lieu aussitôt les fibres sorties du bain. Ainsi, il n'y a pas de différence entre le temps d'infiltration et le temps de contact avec l'aluminium liquide. La température du bain et la pression sont gardées constantes, soit respectivement 745°C et 4 MPa. Le diamètre du fil composite est contrôlé par l'orifice de la filière en sortie.

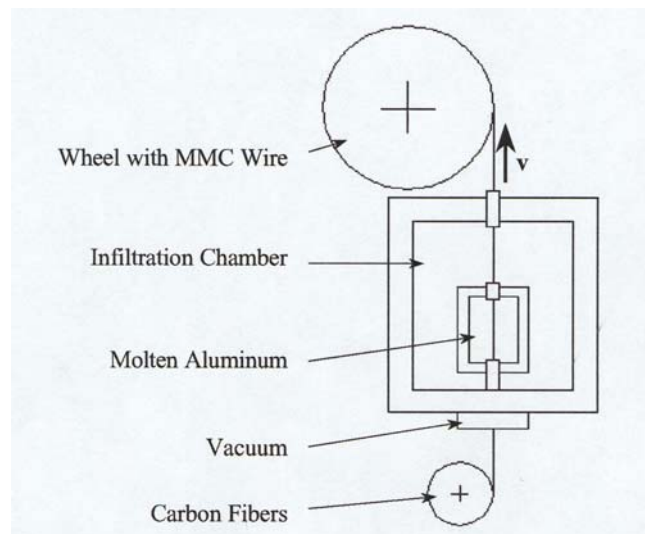


Figure I-4 : Procédé d'infiltration en continu de Northeastern University, Boston

Les fils composites obtenus ont un diamètre de 1,5 mm et une **fraction volumique de fibres variant de 35 à 60 %**. Les longueurs produites sont de l'ordre de 200 m. Dans le *Tableau I-4*, nous avons recensé les résultats concernant une **matrice d'aluminium pur** (99,99 % en masse) renforcée par différentes natures de fibres. **Pour des fibres Nextel 610, la résistance en traction est de 1280 MPa.**

Type de fibres	Fraction volumique (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Conductivité électrique ($10^{+6} \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
Nextel 610 (alumine)	56	1280	237	15
Altex (base alumine)	42	815	109	21,2
Thornel P-25 (carbone)	50	950	87	16,5

Tableau I-4 : Propriétés des fils composites à matrice d'aluminium pur produit à Northeastern University

Comme nous pouvons le voir sur la micrographie de la *Figure I-5*, il y a de la porosité localisée à cœur ou à l'aplomb des amas de fibres. Les fibres sont relativement bien distribuées dans la matrice et ont une section parfaitement circulaire. Par contre, la section longitudinale montre des défauts d'alignement des fibres.

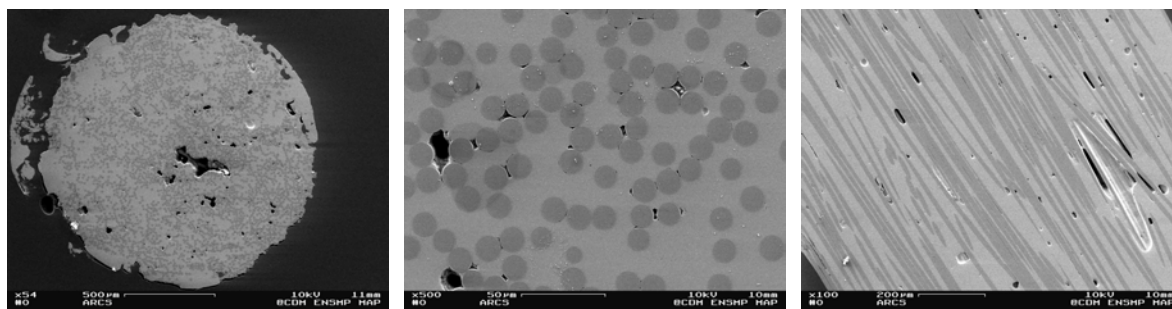


Figure I-5 : Micrographies (sections transversale et longitudinale) d'un composite Al pur/fibres Altex

1.3.3. Le conducteur composite développé au Japon [14]

Dans le but d'atteindre les mêmes objectifs, trois sociétés japonaises, Tokyo Electric Power Co., Chubu Electric Power Co. et Hitachi Cable Ltd., se sont regroupées pour développer un **câble à base de fils composites SiC/Al**. L'intérêt du procédé est l'enrobage de fibres SiC par l'aluminium, qui limitera les risques de corrosion galvanique.

Le renfort consiste en des mèches de 1500 fibres SiC de 500 à 1000 m de longueur (diamètre des fibres : 15 μm). La matrice est de l'aluminium allié avec 0,5 % en masse de titane afin d'améliorer le mouillage des fibres SiC par l'aluminium liquide. Les mèches de fibres sont plongées dans l'aluminium liquide à 700°C et le fil est mis en forme au diamètre de 0,5 mm – étape 1. Un fil élémentaire est alors mis en forme à l'aide de sept de ces fils composites par passage dans l'aluminium liquide et dans une filière (diamètre 2,6 mm), puis vient un procédé de revêtement par extrusion – étape 2. Le fil élémentaire a finalement un diamètre de 3,2 mm et contient 18 % en volume de fibres. Le câble électrique est formé de 27 fils élémentaires – étape 3 (*cf. Figure I-6*).

Les fils composites obtenus à l'étape 1 ont une **fraction volumique de fibres de 40 %**. La **résistance à la traction vaut 390 MPa**, soit bien inférieure à celle obtenue avec des fibres d'alumine. Comme nous pouvons le voir à la *Figure I-7*, ils sont correctement infiltrés, peu de défauts sont observés.

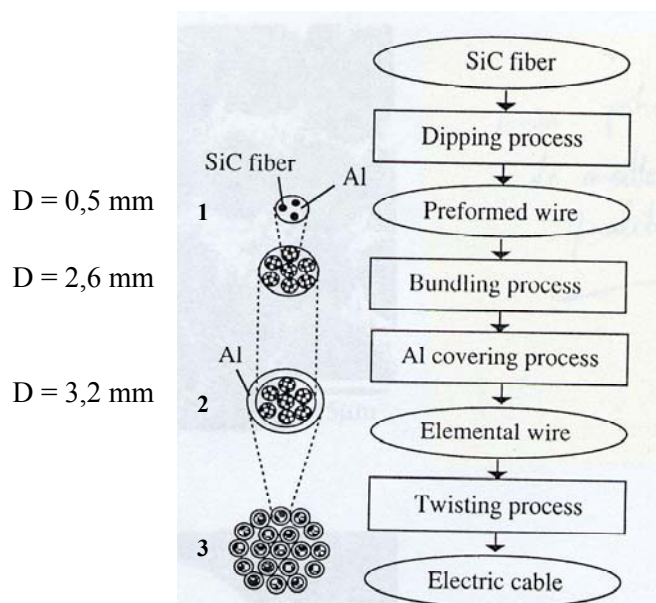


Figure I-6 : Procédé d'élaboration des câbles électriques japonais

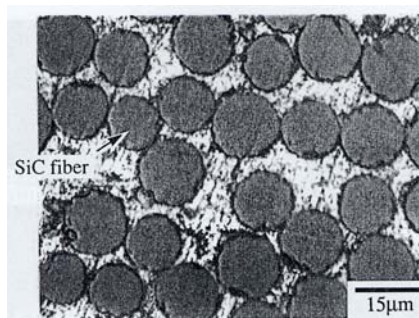


Figure I-7 : Micrographie (section transversale) du fil composite initial

2. PROBLEMES LIES AU SYSTEME CARBONE/ALUMINIUM

Comme dans tout matériau composite, l'interface fibre/matrice joue un rôle critique dans le comportement mécanique, c'est pourquoi une attention particulière est portée aux phénomènes interfaciaux lors de l'élaboration. Une bonne interface, i.e. une bonne liaison à l'interface, passe nécessairement par un bon mouillage. Le mouillage est favorisé par la formation de fortes liaisons chimiques à l'interface fibre/matrice. La formation de ces liaisons peut être accompagnée par une dissolution mutuelle et/ou une réaction entre les deux phases condensées. Ces deux phénomènes sont très néfastes au composite car ils conduisent à une perte de ductilité et à une diminution des propriétés mécaniques. En effet, les composés formés, bien souvent fragiles, croissent aux dépens du renfort diminuant ainsi sa section. Un compromis doit alors être trouvé entre l'obtention d'un bon mouillage et l'absence de réaction [15].

Ces phénomènes sont bien évidemment présents dans le système carbone/aluminium. D'une part, l'aluminium ne mouille pas spontanément le carbone aux températures inférieures à 900°C [16]. D'autre part, une fois l'établissement d'un contact intime entre fibre et matrice, ce système est très réactif. Une troisième phase composée de carbures d'aluminium, Al_4C_3 , se forme à l'interface et diminue considérablement les propriétés mécaniques du composite. Ainsi dans cette partie, un premier paragraphe traitera de la notion de mouillage, des phénomènes intervenants lors de l'infiltration et des possibilités d'amélioration du mouillage. La réactivité du système et la formation des carbures seront, quant à elles, abordées dans un second paragraphe.

2.1. Mouillage et infiltration

2.1.1. Mouillage

2.1.1.1. Rappels théoriques

La mouillabilité est l'aptitude des solides à former une interface avec les liquides. Elle est caractérisée par l'angle de contact, θ , formé par le métal liquide sur le solide à l'intersection des trois interfaces liquide-vapeur (LV), solide-vapeur (SV) et solide-liquide (SL). Le profil adopté par la goutte de liquide résulte de l'équilibre entre les forces de surface, ou forces de cohésion, et les forces interfaciales, ou forces d'adhésion, qui tendent à minimiser l'énergie libre totale du système. L'angle de contact est relié aux trois tensions interfaciales γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} par l'équation de Young :

Eq. I-1
$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Par convention, quand $\theta < 90^\circ$, c'est-à-dire que $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, on dit que le liquide mouille le solide ou que le système est mouillant. Par opposition, le système est non mouillant quand $\theta > 90^\circ$. Lorsque θ avoisine 0° , le mouillage est parfait (cf. Figure I-8).

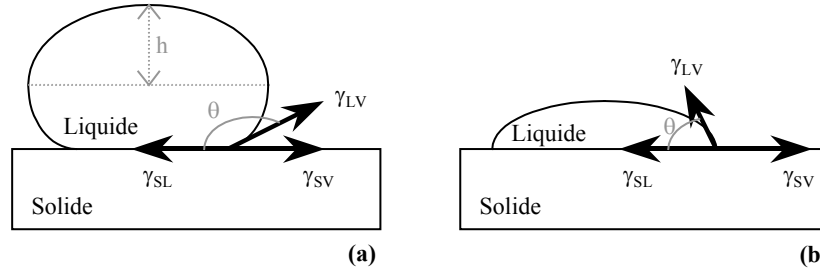


Figure I-8 : Angle de contact entre les phases liquide-solide-vapeur. Non mouillage (a) – Mouillage (b)

Une autre valeur caractéristique du mouillage est le travail d'adhésion, W_a , qui représente l'énergie requise pour séparer réversiblement une unité de l'interface solide/liquide en une surface solide et une surface liquide. Le travail d'adhésion est défini par la relation de Dupré :

$$\text{Eq. I-2} \quad W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

W_a est également une mesure de la force de liaison entre le solide et le liquide et caractérise l'interaction entre eux. En combinant les relations Eq. I-1 et Eq. I-2, nous obtenons :

$$\text{Eq. I-3} \quad W_a = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta)$$

2.1.1.2. Méthode de mesure. Application aux systèmes céramiques/aluminium

Parmi les différentes méthodes « capillaires » de mesure de θ et γ_{LV} (méthode de l'anneau, lame de Wilhelmy, détachement d'une goutte, ...), c'est la méthode de la goutte posée qui est la plus largement utilisée. Elle consiste à déposer une goutte de liquide à la surface d'un solide, comme schématisé à la Figure I-8. Le mouillage est caractérisé par la mesure de θ et la tension de surface du métal liquide, γ_{LV} , est déduite de la forme de la goutte. γ_{LV} est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma_{LV} = \frac{\Delta \rho \cdot g h^2}{2}$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité entre les phases liquide et gazeuse, g l'accélération de la pesanteur et h la distance entre le sommet de la goutte et le plan équatorial (cf. Figure I-8).

En général, cette méthode requiert des matériaux d'une haute pureté aussi bien pour le substrat solide que pour le métal liquide. De plus, on travaille sous vide poussé pour éviter toute contamination avec l'oxygène à la surface du métal. Ces conditions étant plus ou moins faciles à réaliser, il existe une grande dispersion sur les valeurs de θ que l'on peut trouver dans la littérature ; sans compter que la rugosité ou la porosité du substrat contribue également à cette dispersion [17].

Le Tableau I-5 répertorie les valeurs de l'angle de contact pour différents systèmes céramiques/aluminium. La dispersion des résultats selon les conditions expérimentales est aisément observable.

Substrat	Liquide	Atmosphère	θ	Réf.
C vitreux	Al 99,99 %	< 10^{-6} Torr	140° à 800°C (après 30 min)	[16]
			125° à 800°C (après 100 min)	
		Ar	150° à 800°C (après 30 min)	
C vitreux	Al 99,99 %	10^{-3} Pa + traces He	139° à 830°C (après 10 min)	[18]
C pyrolytique		10^{-3} Pa + traces He	131° à 830°C (après 10 min)	
C pseudo-monocristallin		10^{-3} Pa + traces He	123° à 830°C (après 10 min)	
Al ₂ O ₃ saphir	Al 99,99 %	5.10^{-5} Pa	98° à 755°C (après 60 min)	[19]
			91° à 900°C (après 15 min)	

Tableau I-5 : Valeurs de l'angle de contact pour divers systèmes céramiques/aluminium liquide, mesures effectuées selon la méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée pose deux problèmes pour les systèmes céramiques/aluminium.

D'une part, la présence de la couche d'alumine en surface de l'aluminium liquide empêche le contact direct du métal avec le substrat. Ainsi, la transition non-mouillage/mouillage n'est observée qu'à des températures élevées, températures pour lesquelles la compacité de la pellicule d'alumine change et provoque une rupture de cette dernière (cf. Figure I-9, [16]).

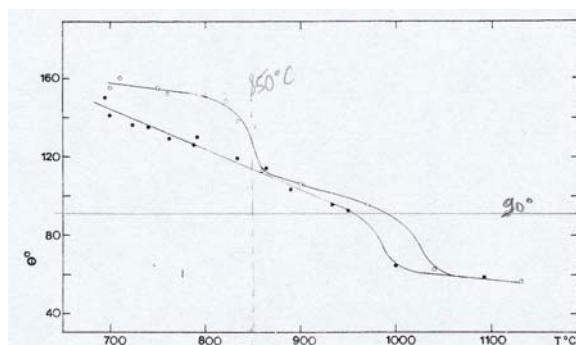


Figure I-9 : Variation de l'angle de contact avec la température pour le système C/Al, ● Al + Al₂O₃ épaisseur 20 Å, ○ Al + Al₂O₃ épaisseur 100 Å

D'autre part, les données de θ dépendent souvent du temps, phénomène attribué aussi bien aux réactions chimiques à l'interface métal/substrat qu'au besoin pour le métal de briser sa couche d'oxyde avant de réaliser le contact intime avec le substrat

(cf. Figure I-10, [18]).

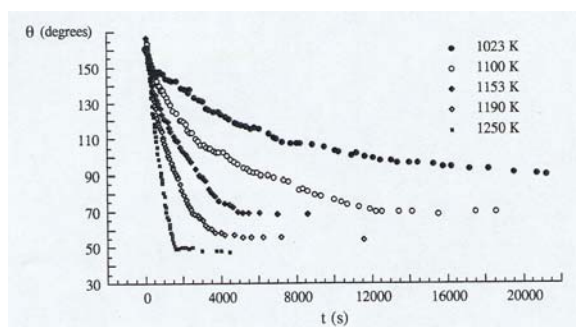


Figure I-10 : Variation de l'angle de contact avec le temps à différentes températures pour le système C/Al

Les valeurs de la tension de surface de l'aluminium liquide, γ_{LV} , sont elles aussi affectées par la pellicule d'alumine présente à la surface de l'aluminium (cf. Figure I-11). La valeur moyenne couramment adoptée pour l'aluminium est : $\gamma_{LV} = 871 \text{ mN.m}^{-1}$ à 660°C [20].

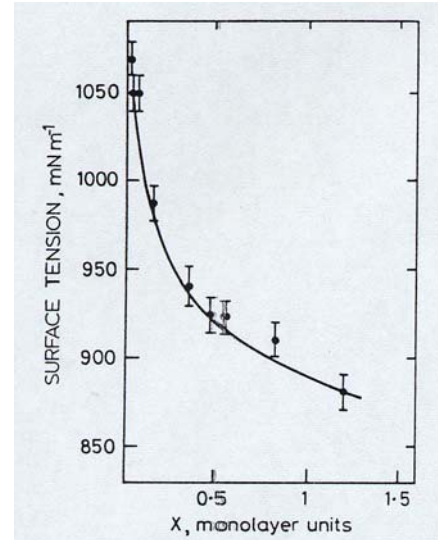


Figure I-11 : Variation de la tension de surface de l'aluminium liquide en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface [20]

2.1.2. Phénomènes interfaciaux intervenant au cours du mouillage et de l'infiltration

De manière générale, les énergies d'interaction métal/substrat peuvent être attribuées à des forces chimiques (formation de liaisons chimiques) et des forces physiques (interactions de type Van Der Waals). Ce sont les forces de dispersion qui contribuent de façon majoritaire aux interactions physiques. Dans le cas d'interfaces métal liquide/solide, ces forces de dispersion ne suffisent pas à vaincre l'énergie de surface liquide-vapeur. Les interactions physiques ne permettent donc pas le mouillage, il faut les combiner aux interactions chimiques, qui contribuent très largement au travail d'adhésion.

Quand on met en contact une goutte de métal liquide avec un substrat solide, divers phénomènes ont lieu, basés sur un transfert de masse : diffusion d'atomes d'une phase dans l'autre, adsorption, évaporation-condensation, réaction chimique conduisant à la formation de nouvelle(s) phase(s) solide(s). Ces phénomènes irréversibles ont lieu jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ainsi, l'énergie interfaciale, γ_{LS} , évolue plus ou moins vite vers sa valeur d'équilibre. La force motrice de ces phénomènes irréversibles est liée à la décroissance de l'énergie libre totale du système. Cette décroissance peut-être plus ou moins élevée selon qu'il y ait simple adsorption d'un composant des phases condensées vers l'interface (courbe 1) ou qu'il y ait transfert d'un composant d'une phase pour former une nouvelle phase condensée sous la forme d'une solution solide ou d'un produit de réaction (courbe 2) (cf. Figure I-12). Dans le premier cas, l'énergie interfaciale diminue progressivement jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre. Dans le second cas, la dissolution du substrat ou la réaction solide/liquide provoque une chute brutale de l'énergie interfaciale. La diffusion ou

l'étendue de la réaction gagne ensuite lentement l'intérieur des phases entraînant l'augmentation de l'énergie interfaciale vers sa valeur d'équilibre. C'est pourquoi, on distingue deux catégories de système : les systèmes non réactifs et les systèmes réactifs.

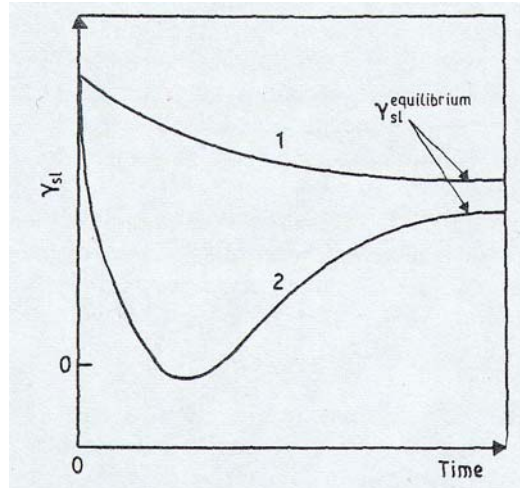


Figure I-12 : Variation de l'énergie interfaciale γ_{LS} avec le temps de maintien isotherme dans les conditions de non-équilibre [15]

Pour les systèmes réactifs, tel le système C/Al, θ évolue en plusieurs étapes sur une échelle de temps logarithmique, comme le montre les résultats expérimentaux de Landry et al. pour le système carbone vitreux/aluminium pur à 830°C sous un vide de 10^{-3} Pa [18]. Lors d'une première étape entre 0 et 400 s, θ décroît rapidement de 160° à 135-140°. Cette étape est attribuée à la désoxydation de la goutte d'aluminium liquide. θ obtenu en fin de cette étape représente l'angle de mouillage de l'aluminium pur sur le carbone. Lors d'une deuxième phase, jusqu'à 12000 s, θ décroît plus lentement jusqu'à 69°, la réaction interfaciale entre le carbone et l'aluminium a alors lieu. θ obtenu au final représente l'angle de contact de l'aluminium liquide avec les carbures formés. Enfin, pour des temps supérieurs à 12000 s, θ reste constant à 69°. Landry et al. distinguent donc 3 étapes, ce qui est relativement en bon accord avec Fujii [21], qui en distingue quatre (cf. Figure I-13).

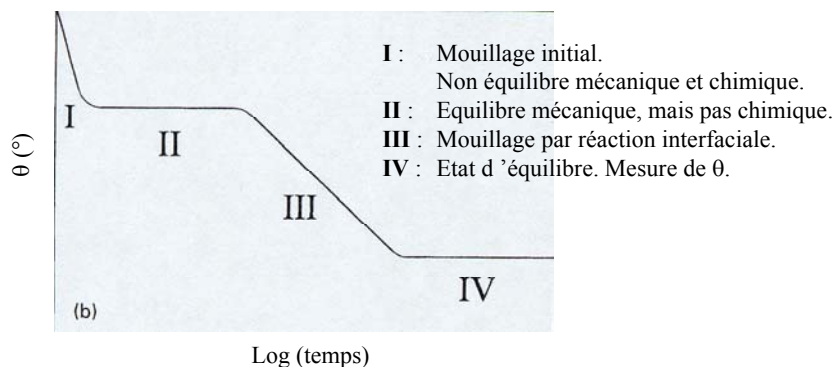


Figure I-13 : Mouillage en quatre étapes d'un système réactif

Cette approche des phénomènes interfaciaux réduite aux phénomènes capillaires est difficilement transposable au cas de l'infiltration. En effet, dans le cas de l'infiltration trois types de phénomènes interviennent : la capillarité (notion de mouillage, méthode de la goutte posée – hors d'équilibre car temps insuffisamment long), **les phénomènes de transport** (différence de température entre la préforme et le métal liquide, transport de soluté si la matrice est un alliage, déformation de la préforme lors de procédés d'infiltration sous forte pression), et **la solidification** (influence du renfort sur les processus de solidification classiques). Ces différents phénomènes peuvent interagir ce qui rend complexe toute modélisation de l'infiltration. Ainsi, l'intensité des forces capillaires (inversement proportionnelle au rayon du capillaire) dicte le chemin initial du métal liquide qui pénètre dans la préforme et influence donc le flux du liquide. L'évolution et le transport de la chaleur gouvernent la température au front d'infiltration et influencent donc les forces capillaires (les parties chaudes s'infilrent toujours plus vite que les parties froides de la préforme car elles s'accompagnent de moins de métal solidifié). De plus, si la matrice commence à se solidifier pendant l'infiltration, la perméabilité de la préforme diminue et cela interagit avec le transport du liquide et de la chaleur [22].

2.1.3. Infiltration de préformes fibreuses

Il est bien souvent difficile de faire pénétrer le métal liquide dans les espaces laissés vacants de la préforme fibreuse. Comme nous l'avons vu précédemment, cela dépend de plusieurs phénomènes physiques qui le plus souvent nécessitent l'application d'une pression sur le métal liquide puisque, dans la majorité des cas, le métal ne mouille pas le renfort ($\theta > 90^\circ$).

Mortensen, dans ses travaux sur l'infiltration de CMM à préformes fibreuses, met en évidence l'existence d'une pression minimale à appliquer pour infiltrer correctement la préforme [23]. Cette pression seuil est donnée par l'expression suivante (qui ne dépend ni de l'orientation des fibres, ni de leur distribution), pour une mèche de fibres de diamètre d_f occupant une fraction volumique V_f :

Eq. I-4
$$P = \frac{4 V_f (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{(1 - V_f) d_f}$$

Si P est négatif (alors $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ et, d'après Eq. I-1, $\cos \theta > 0$), **le système est mouillant et le métal pénètre spontanément la préforme. Si P est positif, le système est non-mouillant et pour atteindre la pression seuil qui peut être très élevée, il faudra soit appliquer une forte pression, soit modifier les tensions interfaciales.** Comme il est montré ci-dessous, la première solution ne résout pas tous les problèmes. Quant à la deuxième solution, elle sera développée dans le paragraphe suivant.

Deux problèmes d'infiltration, relativement courants dans la pratique pour un système non-mouillant, ne sont pas solutionnés par la seule application d'une pression :

- L'infiltration de défauts de surface sur les fibres, par exemple une rainure, schématisée à la *Figure I-14-a*). Dans ce cas, la pression nécessaire à l'infiltration s'écrit :

Eq. I-5
$$P = \frac{\gamma_{LV} \sin(\theta - \alpha - \pi/2)}{L \sin(\alpha)}$$
 avec L la profondeur d'infiltration [23]

Pour l'aluminium liquide, $(\theta - \pi/2)$ est supérieur à α , P est donc positive et l'infiltration n'est pas spontanée. Selon l'acuité de la rainure, profondeur et finesse, P peut tendre vers l'infini. C'est pourquoi on peut prétendre à l'existence de pores à l'interface fibre/matrice pour un système non mouillant.

- L'infiltration de fibres tangentes, schématisée à la *Figure I-14-b*). Dans ce cas, la pression requise pour l'infiltration s'écrit :

Eq. I-6
$$P = \frac{\gamma_{LV} \sin(\theta - \alpha - \pi/2)}{R \sin(\alpha) \tan(\alpha/2)}$$
 avec R le rayon de la fibre [23]

Quand α tend vers 0° , P devient infinie. Ainsi, l'existence de pores allongés dans l'axe des fibres aux points tangents est inévitable pour un système non mouillant. Les seuls moyens de les éviter seraient de supprimer les contacts entre fibres ou de promouvoir le mouillage plus spécifiquement dans ces zones.

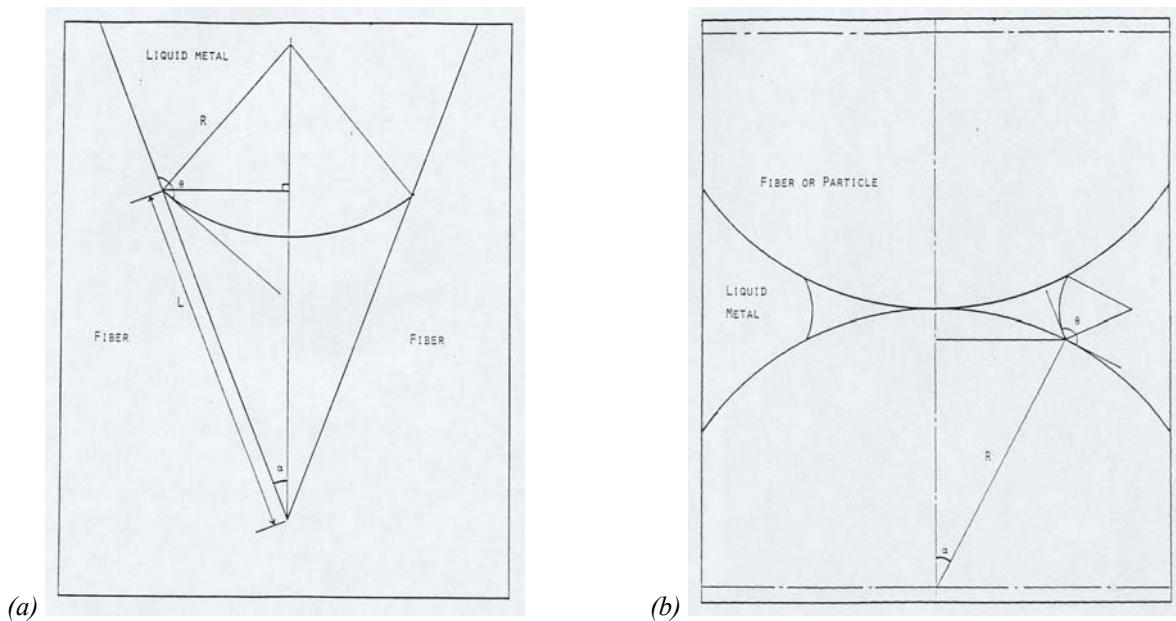


Figure I-14 : Infiltration d'une rainure sur une fibre (a) et de fibres tangentes (b) par un métal liquide non-mouillant

Il apparaît donc que les procédés sous pression ne solutionnent pas tous les problèmes à moins d'appliquer de fortes pressions, ce qui est très coûteux et attire de moins en moins les industriels. Il faut alors envisager d'autres méthodes d'amélioration du mouillage.

2.1.4. Amélioration du mouillage

D'après ce qui précède, la réalisation d'un bon mouillage est souvent associé au degré de réactivité métal liquide/substrat ou à la diminution des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde.

Plusieurs méthodes, inspirées de ces constatations, existent pour améliorer le mouillage. Elles sont basées sur la modification de la matrice ou sur celle de la surface des fibres.

2.1.4.1. Modification de la matrice

Les éléments chimiques qui ont une grande affinité avec l'oxygène abaissent la tension interfaciale métal liquide/substrat. En ce qui concerne l'aluminium et ses alliages, **l'angle de contact peut être considérablement diminué par l'ajout d'éléments qui provoquent une dissociation de la pellicule d'alumine à la surface de l'aluminium.** Les éléments les plus largement cités dans la littérature sont le lithium, le magnésium, le calcium ou le silicium. Quelques valeurs d'angle de contact sont répertoriées dans le *Tableau I-6* pour différents systèmes alliages liquides/carbone [25].

Substrat	Liquide	Atmosphère	θ	Ref.
C vitreux	Al 99,99 %	Ar	140° à 900°C (après 100 min)	[16]
	Al-Ca 11% en masse	Ar	77° à 800°C (après 100 min)	
	Al-Li 6% en masse	Ar	29° à 640°C (après 100 min)	
C vitreux	Al 99,99 %	10 ⁻³ Pa + traces He	56° à 900°C (> 70 min)	[18]
	Al + Si 13 at. %	10 ⁻³ Pa + traces He	45° à 900°C (>70 min)	
	Al + Si 20 at. %	10 ⁻³ Pa + traces He	38° à 900°C (>70 min)	

Tableau I-6 : Valeurs de l'angle de contact de différents alliages d'aluminium liquides avec le carbone, mesures effectuées selon la méthode de la goutte posée

Les éléments chimiques tels que l'indium, le plomb ou le thallium ont une tension de surface (γ_{LV}) faible comparée à celle de l'aluminium (*cf. Tableau I-7*). Ils sont insolubles dans l'aluminium et provoquent le mouillage en diminuant la tension superficielle du métal liquide.

Liquide	Al	In	Pb	Tl
γ_{LV} (10 ⁻³ N/m)	871	556	457	459
T _f (°C)	660	157	327	305

Tableau I-7 : Valeurs de la tension superficielle γ_{LV} des métaux liquides à leur température de fusion [20]

2.1.4.2. Modification de la surface des fibres

Le revêtement ou le pré-traitement des fibres est en général envisagé pour améliorer le mouillage. Les réactions entre le métal liquide et les fibres peuvent parfois être violentes. C'est pourquoi certains revêtements, comme **les revêtements céramiques, sont conçus pour agir en tant que barrière de diffusion et limiter la réaction.**

a) Traitement aux alcalins

Les mèches de fibres de carbone sont imprégnées par simple passage dans un bain d'alcalin liquide, par exemple le sodium. Ainsi imprégnées, elles sont ensuite spontanément infiltrées par l'aluminium liquide.

Le procédé le plus connu est sans doute le « procédé au sodium » développé par Aerospace Corporation. Il est applicable aux fibres de carbone et d'alumine. **Les fibres sont immergées dans le sodium liquide à 550°C, puis successivement dans un bain d'alliage Sn-2% Mg en masse à 600°C et dans l'aluminium liquide au delà de 660°C.** Le sodium forme aisément des composés avec l'étain en surface des fibres. Ainsi, la fibre est protégée de la diffusion ultérieure du sodium (insertion de Na dans les plans graphitiques). Le rôle du magnésium est de former des intermétalliques à haut point de fusion, qui restent donc stables lors de l'infiltration par l'aluminium. Ainsi, les fibres sont recouvertes d'une couche de composés Na-Sn et d'intermétalliques Mg_2Sn , puis d'aluminium [15,24]. On peut alors se demander si ces composés et ces intermétalliques possèdent un bon comportement mécanique.

Ce procédé reste coûteux et n'est pas envisageable dans l'industrie.

b) Revêtement par des métaux nobles ou de transition

Les métaux couramment employés sont : le tantale (dépôt en phase vapeur), **le nickel, le cuivre ou les alliages Cu-Co** (dépôt à partir d'une solution électrolytique), **l'argent** (déposé par passage des fibres dans une solution colloïdale d'Ag). L'amélioration du mouillage serait liée à la réactivité entre l'aluminium et le métal déposé (mise en solution ou formation d'intermétalliques à travers des réactions exothermiques) et à la rupture de la pellicule d'alumine (diffusion d'éléments métalliques à travers cette couche) [25]. Dans le *Tableau I-8*, les valeurs de θ sont recensées pour certains systèmes.

Dans tous ces cas, les fibres sont mal protégées, c'est pourquoi les propriétés mécaniques des composites obtenus sont faibles.

Substrat	Liquide	Atmosphère	θ	Commentaires	Ref.
C vitreux	Al 99,99 %	$< 10^{-6}$ Torr	140° à 800°C (après 100 min)		[16]
Ni	Al 99,99 %	Ar	31° à 740°C (après 1h)		[26]
C graphite	Al 99,99 %	Ar	140° à 740°C (après 1h)		
C + Ni (3,2 μm)	Al 99,99 %	Ar	4° à 740°C (après 1h)	Formation Al_3Ni_2 à l'interface	

Tableau I-8 : Valeurs de l'angle de contact de différents substrats avec l'aluminium liquide, mesures effectuées selon la méthode de la goutte posée

c) Dépôt de céramiques

Dans la littérature, les revêtements suivants sont cités : **carbures de titane ou de zirconium, co-dépôt de titane et de bore, dépôt d'oxydes** (en particulier la silice), **revêtement de bore ou carbure de bore**. Les résultats obtenus pour l'infiltration de mèches sont plus ou moins satisfaisants. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des co-dépôts de titane et de bore.

Si une nette amélioration est constatée pour les revêtements de TiC, TiB_2 ou TiN, il n'en est pas de même pour les revêtements de SiO_2 , qui n'offrent pas une amélioration suffisante du mouillage compte tenu des procédés d'élaboration actuels (cf. Tableau I-9).

De tels dépôts céramiques protègent mieux les fibres que les dépôts métalliques, mais leur mise en œuvre est plus coûteuse et pose donc des problèmes pour l'industrialisation.

Substrat	Liquide	Atmosphère	θ	Commentaires	Ref.
BN	Al 99,99 %	He – 3% H_2	135° à 900°C (après 1h) 10° à 1000°C (après 1h) mouillage au bout de 3 min	Formation AlN à l'interface	[27]
SiO_2 amorphe	Al	$3 \cdot 10^{-5}$ Pa	150° à 800°C (après 1h) 88° à 800°C (après 2h)	Formation Al_2O_3 à l'interface	[28]
TiB_2	Al	$2 \cdot 10^{-7}$ Torr	66° à 800°C (après 30 min)		[29]
TiC	Al	$2 \cdot 10^{-7}$ Torr	46° à 800°C (après 30 min)		
TiN	Al	$2 \cdot 10^{-7}$ Torr	53° à 800°C (après 30 min)		

Tableau I-9 : Valeurs de l'angle de contact de substrats céramiques avec l'aluminium liquide, mesures effectuées selon la méthode de la goutte posée

d) Traitement aux fluorures

Ce procédé consiste à imprégner la préforme fibreuse à l'aide d'une solution aqueuse de fluorures (par exemple le K_2ZrF_6). Puis, un séchage permet la recristallisation des fluorures à la

surface des fibres avant imprégnation par l'aluminium liquide [30]. **Les fluorures permettent la dissolution de la pellicule d'alumine et l'avancée du front liquide à travers la préforme par l'intermédiaire de réactions exothermiques.** Une nette diminution de l'angle de contact est constatée pour le système C/Al (*cf. Tableau I-10*).

Ce procédé faisant l'objet de cette thèse, il sera détaillé ultérieurement.

Substrat	θ			
	660°C	700°C	750°C	800°C
C	167°	158°	157°	
C + K ₂ ZrF ₆ (5 mg/cm ²)	74°	75°	75°	75°
C + K ₂ ZrF ₆ (12 mg/cm ²)		63°	63°	63°

Tableau I-10 : Variation de l'angle de contact pour le système C/Al avec ou sans traitement au K₂ZrF₆ en fonction de la température (atmosphère : vide < 4.10⁻⁵ Torr) [31]

2.2. Formation de carbures - Réactivité

2.2.1. Introduction à la structure des fibres de carbone

2.2.1.1. Structures graphitique et turbostratique

Le graphite est constitué d'atomes de carbone disposés selon des réseaux hexagonaux, situés dans des plans parallèles qui s'organisent en feuillets régulièrement espacés. Les feuillets sont décalés de telle sorte qu'un atome de carbone se projette au centre d'un hexagone du plan adjacent (maille hexagonale compacte). Dans un même feuillet, les liaisons sont de type covalentes donc très fortes.

Les atomes de carbone étant hybridés sp², un seul électron assure la liaison entre feuillets. Les liaisons entre feuillets sont de type Van Der Waals. **Les atomes en extrémité de feuillet sont plus réactifs que les autres : ce sont des sites actifs.** Cette structure graphitique existe dans les fibres traitées à haute température, mais **en volume la fibre a une structure turbostratique** (*cf. Figure I-15*) dans laquelle la distance entre les couches est de 0,34 nm et les feuillets ne sont pas plans [32].

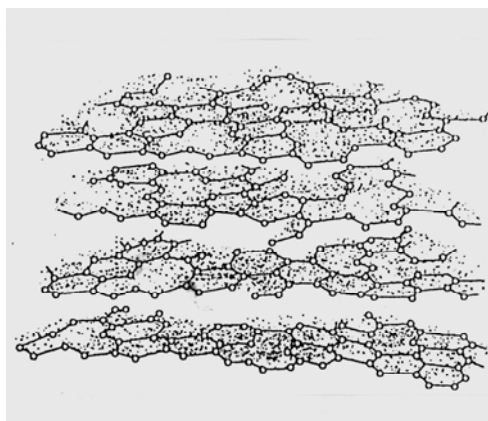


Figure I-15 : Structure turbostratique [32]

2.2.1.2. USB – Sites actifs

Les fibres sont composées de cristallites appelées unités structurales de base (USB).

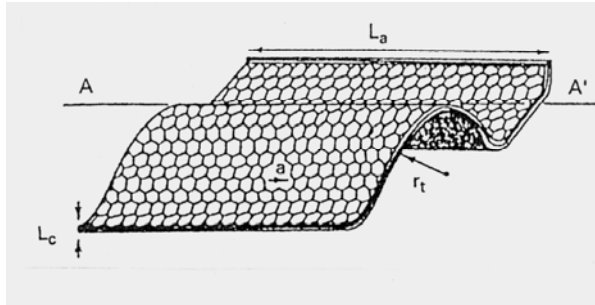


Figure I-16 : Unité structurale de base [32]

Ces USB sont faites d'une pile de couches turbostratiques dont les dimensions caractéristiques sont indiquées sur la *Figure I-16*. L_c est la hauteur d'empilement des plans de base et varie entre 6 et 30 nm selon le type de fibres. L_a est la largeur apparente des couches et varie entre 4 et 100 nm. [32]

La structure des fibres de carbone n'est pas homogène, comme le carbone monolithique, mais est un assemblage chaotique de USB parsemé de pores : c'est la texture. Elle est responsable des propriétés de la fibre et en particulier des propriétés mécaniques.

La réactivité de la surface du carbone turbostratique dépend de la présence de sites actifs. Ces sites se situent aux arêtes des plans de base interceptant la surface libre de la fibre ou aux liens entre USB. De plus, il a été observé expérimentalement que plus la structure de la couche externe de la fibre est complexe, plus il y a de sites actifs [33].

Les fibres de carbone couramment utilisées sont issues de deux précurseurs : le polyacrylonitrile (PAN) et le brai (résidus de pétrole). Les procédés d'élaboration des fibres et les températures de traitement varient selon le précurseur. Ainsi, les fibres obtenues ont des structures et des propriétés différentes. Dans les fibres ex-brai, les USB sont très orientées dans l'axe de la fibre. Ainsi, il y a peu d'arêtes en surface, donc peu de sites actifs. Au contraire **dans les fibres ex-PAN, l'orientation des USB étant moins régulière, il y a plus de sites actifs en surface de la fibre.**

2.2.2. Réactivité des fibres vis-à-vis de l'aluminium liquide

Le produit de réaction est le carbure d'aluminium, Al_4C_3 , à structure hexagonale ($a_0 = 3,32 \text{ \AA}$, $c_0 = 24,89 \text{ \AA}$). Cette structure est, en fait, constituée de couches hexagonales d'atomes d'aluminium intercalées avec des couches d'atomes de carbone. **Les carbures croissent sous la forme de plaquettes ou d'aiguilles perpendiculaires à l'axe de la fibre.** Pour des temps d'interaction très courts à l'état liquide, de l'ordre de la seconde (procédé de l'université de Northeastern expliqué au *paragraphe 1.3.2.* de ce chapitre), une interface de produit de réaction de 2 à 4 nm est observée. Elle est formée de carbures, plaquettes et aiguilles, de 1 à 2 nm [34].

2.2.2.1. Cinétique de formation des Al_4C_3

Selon Khan [35], qui a étudié le développement de la zone de réaction à l'interface en fonction du temps et de la température, **le processus de formation des carbures est contrôlé par la diffusion**. La cinétique de formation des carbures suit la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation estimée à 147 kJ/mol. **Le carbone diffuse dans l'aluminium liquide pour former le carbure**. Ce schéma diffusionnel s'appuie sur des considérations de taille atomique : le carbone ayant une taille atomique plus faible que celle de l'aluminium, il diffusera plus aisément dans l'aluminium liquide. La formation des carbures sur les fibres est irrégulière. **Les carbures germent à la surface des fibres et croissent en taille et en quantité avec une augmentation de la température et du temps**, jusqu'à la formation d'une couche continue à l'interface.

Selon Pelleg et al. [36], la formation des carbures est initialement contrôlée par un mécanisme de diffusion (C dans Al), mais ensuite, leur croissance diminue après la formation d'une couche continue. Ceci est attribué au fait qu'une fois les carbures formés, il n'y a plus de contact direct entre les constituants de base (C et Al), et que la diffusion du carbone doit, pour se poursuivre, avoir lieu à travers les carbures. Compte tenu des rayons atomiques du carbone et de l'aluminium, il est probable que **c'est le carbone qui diffuse le plus vite à travers les carbures et que c'est cette diffusion qui gouverne la croissance des carbures**.

Comme il a été constaté, la formation des carbures dépend fortement du temps de contact avec l'aluminium liquide et de la température. Ainsi, les conditions d'apparition des carbures sont variables selon le procédé d'élaboration. **Pour les procédés d'élaboration en phase solide**, tel l'évaporation sous vide d'aluminium, **les carbures apparaissent à partir de 500°C au bout de quelques heures** [35, 37]. **Pour les procédés en phase liquide, ils apparaissent beaucoup plus rapidement** [38] (par exemple, entre 7 et 200 min à 830°C sous vide, cf. Figure I-10 p.24 [18]).

D'un point de vue physique et selon Kohara et Muto [38], le mécanisme de formation des carbures se ferait en 5 étapes : formation de petits cristallites de carbures dispersés à la surface des fibres, coalescence de ces carbures, croissance de carbures à la surface de la fibre qui ont coalescés dans la matrice, croissance simultanée de carbures dans les fibres et dans la matrice, croissance dans certains cas d'un carbure monocristallin dans la matrice.

Des études sur des fibres ex-brai montrent que la formation des carbures commence à partir des agglomérats graphitiques présents localement à la surface des fibres et aux parties proéminentes de celles-ci [34]. **Une étude comparative sur des composites à fibres ex-PAN et ex-brai montre que les carbures se forment sur les sites actifs en surface des fibres**. Ainsi, les carbures sont plus nombreux sur les fibres ex-PAN que sur les ex-brai, lesquelles présentent moins de sites actifs [38].

2.2.2.2. Influence des Al_4C_3 sur les propriétés des fibres

La formation des carbures à l'interface influence la morphologie de la fibre, mais également ses propriétés mécaniques.

Une étude sur un composite à fibres de section circulaire renforcé par de l'aluminium pur montre, qu'après infiltration en phase liquide (180 s à 875°C sous 56 MPa), les fibres n'ont plus leur section circulaire initiale. Cela peut être dû à des fragmentations de la fibre dans le métal liquide sous la pression d'infiltration ou à une attaque non uniforme de la fibre par l'aluminium liquide. Le diamètre des fibres diminue de 37 %. La dissolution du carbone dans la matrice provoque une diminution non uniforme de la taille des fibres et donc un changement de forme [36] (ces constatations sont issues d'observations en microscopie électronique à balayage de sections transverses du composite). Après élaboration en phase solide (évaporation sous vide d'aluminium) et traitement thermique de 9h à 600°C ou 16h à 630°C [37], une étude à partir de fibres extraites de la matrice souligne que la surface des fibres initialement lisse apparaît plus rugueuse. Il est également observé que **la réaction n'est pas homogène**. Les concentrations de contraintes provenant de la rugosité de la surface provoquent une diminution de la résistance des fibres. **La résistance des fibres décroît d'autant plus que la couche de réaction est épaisse.**

Les carbures croissent à partir du carbone de la fibre et sont ancrés dans la fibre. **Cet ancrage du carbure agit comme une entaille à la surface de la fibre lors de son chargement.** Ainsi, la résistance des fibres est affaiblie par la formation des carbures. Ceci se répercute sur la résistance en traction des composites qui diminue avec une augmentation du temps d'infiltration, tout comme la quantité de carbures diminue quand le temps d'infiltration décroît (*cf. Figure I-17*). Les résistances les plus élevées sont obtenues pour des quantités de carbures inférieures à 0,2 % en masse [34].

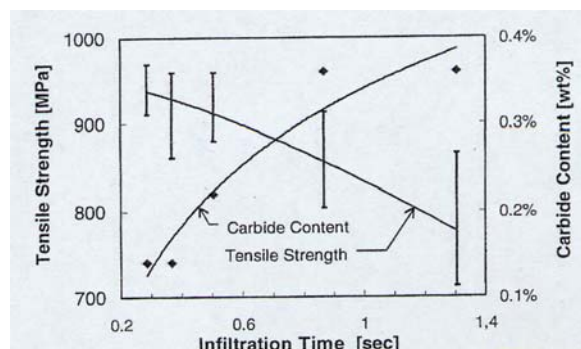
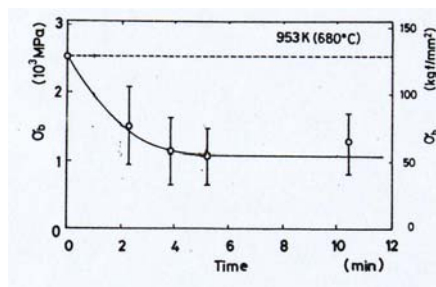


Figure I-17 : Résistance à la traction et quantité de carbures en fonction du temps d'infiltration des composites

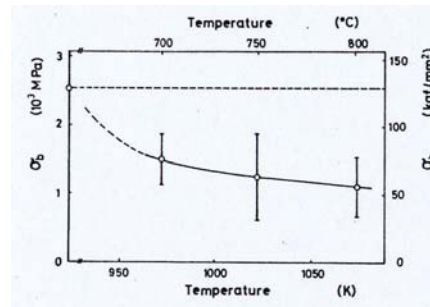
L'étude de Kohara et Muto [38] sur des composites élaborés par voie liquide (pressage à chaud sous 0,1 MPa et sous vide, entre 680 et 800°C, temps de contact de 30 à 600 s) avec des fibres

ex-PAN (T300) et ex-brai (Kureha T-101S) montre également l'influence du temps de contact et de la température sur la formation des carbures. La résistance en traction des fibres extraites décroît au début rapidement avec le temps puis plus lentement quand le contact avec l'aluminium liquide est prolongé (cf. Figure I-18-a). Elle décroît également quand la température augmente (cf. Figure I-18-b). Cette tendance générale à la dégradation est constatée pour les deux types de fibres. Toutefois, le taux de dégradation est plus important pour les fibres ex-PAN que pour les ex-brai (cf. Figure I-19). Des observations des faciès de rupture des fibres montrent que **la rupture de la fibre s'amorce à l'aplomb du carbure**. La résistance des fibres extraites dépend de la proportion de sites d'ancrage des carbures, c'est-à-dire du nombre de sites actifs présents en surface de la fibre (plus nombreux pour les ex-PAN que pour les ex-brai). La différence de dégradation selon le type de fibres peut donc être attribuée à la différence de structure des fibres.

L'étude de Suzuki sur différentes fibres ex-brai [39] étaye cette théorie. Il est montré que **la quantité de carbures n'est pas le facteur prédominant de la dégradation des fibres, mais que c'est la microstructure (texture) de la fibre qui est importante**.



(a)



(b)

Figure I-18 : Evolution de la résistance en traction des fibres ex-PAN extraites du composite avec le temps à 680°C (a) et avec la température (b)

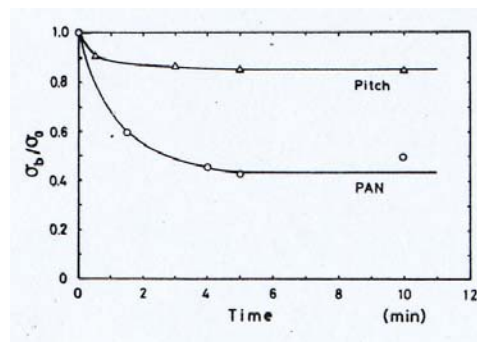


Figure I-19 : Comparaison de la résistance en traction des fibres extraites normalisée par celle des fibres ex-PAN (σ_r expérimentale = 2500 MPa) et ex-brai (σ_r expérimentale = 700 MPa)

Si la formation des carbures à l'interface diminue la capacité de la fibre à améliorer la résistance en traction, elle n'affecte pas le module de Young du composite dans le sens longitudinal, et au contraire améliore la résistance à la compression [40].

2.2.2.3. Influence de l'oxygène [41]

L'oxygène est toujours présent à l'interface fibres de carbone/aluminium liquide à la fois sous la forme d'une couche de passivation d'alumine et sous la forme d'oxygène adsorbé à la surface de la fibre. Ainsi, la formation des carbures procède en trois étapes : la dissociation par l'oxygène des atomes de carbone de la fibre, la diffusion de ces atomes de carbone à travers le film d'oxyde (alumine) vers la matrice et finalement la réaction carbone/aluminium liquide pour former Al_4C_3 . Durant la réaction interfaciale, la dissociation du carbone des fibres résulte du contact avec le film d'oxyde et non du contact avec la matrice. Ainsi les taux de réaction, c'est-à-dire les taux de dissociation du carbone, dépendent de ce contact direct avec le film d'oxyde. Maruyama et al. [41] ont choisi de modéliser la réaction interfaciale par l'oxydation du graphite sous air, c'est-à-dire de décrire la dissociation du carbone des fibres et l'inaptitude à créer de forts liens fibres/matrice.

Ce choix s'appuie sur deux observations :

- L'oxydation du carbone dans l'air devient significative à partir de 500°C , tout comme la formation des carbures, mais cela ne demande certainement pas le même temps de maintien à 500°C .
- Les taux de formation des carbures et d'oxydation dépendent du nombre de sites actifs.

Le processus d'oxydation du carbone peut être séparé en plusieurs étapes : il y a chimisorption de l'oxygène sur les sites actifs à la surface des fibres, puis formation du monoxyde de carbone (CO) entraînant la désorption de l'oxygène à la surface des fibres. La réaction de formation du CO à partir du carbone des sites actifs et de l'oxygène « chimisorbé » peut être assimilée à un réarrangement des liaisons π (cf. Figure I-20), qui affaiblit les liaisons C-C et catalyse la réaction de formation des carbures. En effet, l'alumine présente à l'interface stabilise la structure (b) et favorise donc la dissociation du carbone en surface des fibres. **La dissociation du carbone des fibres et la formation des carbures sont donc catalysées par la présence d'alumine.**

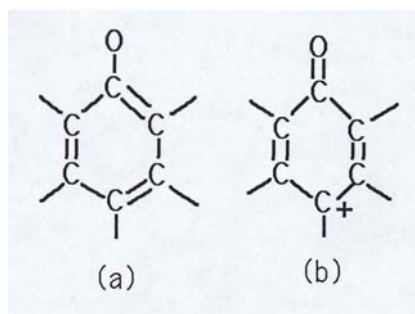


Figure I-20 : Réarrangement des liaisons π lors de la formation de CO

3. ELABORATION : DU FIL COMPOSITE AU CABLE ELECTRIQUE

Il existe différentes voies d'élaboration pour les CMM : l'imprégnation en phase solide (brasage-diffusion, métallurgie des poudres) **ou en phase liquide** (application d'une pression, traitement de la matrice ou du renfort), **des techniques de dépôt** (CVD, PVD, projection plasma), **des procédés in situ** (réaction chimique en phase liquide entre le liquide et d'autres composés). **Dans le cas de mèches de fibres céramiques à faible diamètre, c'est l'imprégnation en phase liquide qui donne les meilleurs résultats.** Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, les systèmes céramiques/métal liquide sont souvent non-mouillants et réactifs. L'infiltration en phase liquide est connue pour être un procédé plus rapide qu'en phase solide. La réaction interfaciale devant être limitée, l'exposition à haute température doit être minimisée. L'infiltration en phase liquide permet, de plus, la conception de pièces complexes ou de pièces renforcées localement. Les composites obtenus sont convenablement infiltrés, avec une bonne répartition des fibres. De plus, le coût d'un tel procédé est faible comparé aux autres.

Dans un premier paragraphe, nous nous attacherons donc à décrire les différentes voies d'élaboration en phase liquide, en insistant sur les propriétés en traction des composites obtenus et en explicitant les méthodes permettant la production de fils en continu. Dans un second paragraphe, le vocabulaire propre au câblage électrique sera défini et les méthodes classiques de fabrication des câbles seront détaillées.

3.1. Elaboration des CMM : application aux fils composites

L'idée est de vaincre le non-mouillage des fibres par l'aluminium liquide. Pour cela **deux voies sont envisageables : forcer la pénétration du métal par l'application d'une pression ou rendre spontanée l'imprégnation** (traitement de la matrice ou de la mèche). Pour des grands angles de contact (θ de l'ordre de 180°), la pression requise pour infiltrer un canal de rayon r est environ égale à la tension de surface du métal liquide, γ_{LV} , divisée par r . Avec une tension de surface du liquide de 1 N/m et r de l'ordre de 1 μm (ce qui est réaliste si l'on considère les plus petits pores présents entre les fibres de petit diamètre), la pression à appliquer au métal liquide est de l'ordre de 1 MPa, soit déjà 10 atm. Les différents procédés d'élaboration en phase liquide peuvent alors se distinguer en trois catégories selon la valeur de la pression appliquée au métal liquide pour infiltrer la préforme : pression élevée, moyenne ou capillaire.

3.1.1. Pression élevée

De telles pressions sont atteintes pour des **infiltrations sous pression mécanique, ou encore « squeeze-casting »**. Comme le schéma à la *Figure I-21* le montre, la préforme préchauffée est placée dans un moule, ce dernier est ensuite préchauffé à une température prédéfinie. Le métal liquide est introduit dans le moule, puis la pression est appliquée en appuyant sur le piston à l'aide d'une presse : on a alors infiltration. Les paramètres du procédé sont : la vitesse de déplacement du piston, les températures du métal liquide, du moule et de la préforme.

Les **pressions appliquées sont comprises entre 25 et 100 MPa**, ce qui permet d'obtenir un composite sain, avec imprégnation de préformes contenant des renforts jusqu'à 25 nm de diamètre. Par contre, les pressions appliquées étant élevées, **une déformation de la préforme peut avoir lieu si le cycle d'infiltration est mal contrôlé**.

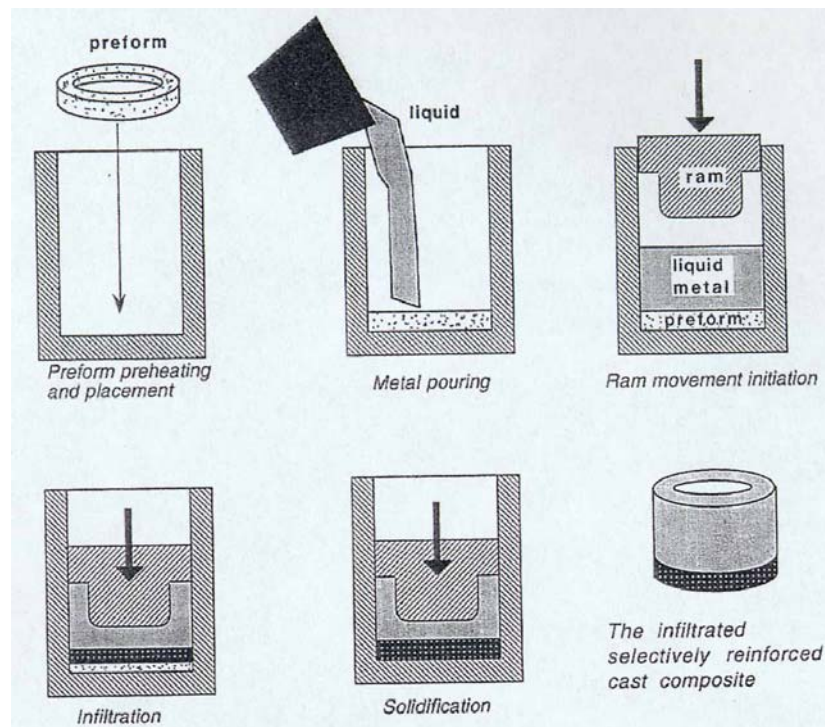


Figure I-21 : Schéma décrivant le procédé de « squeeze-casting »

Les propriétés en traction des composites ainsi obtenus dépendent fortement du type de fibres. Pour des composites à matrice d'aluminium pur contenant 60 % en volume de fibres d'alumine Altex ou 70 % de fibres Nextel 610 (température de chauffage de la préforme et du métal : 750°C, pression : 25 MPa), la résistance en traction vaut respectivement : 930 ± 120 MPa et 1254 ± 48 MPa [42]. Pour les fibres de carbone, les mêmes constatations sont tirées pour plusieurs types de fibres : Hausmann et al. ont élaboré des **composites à 63 % en volume de fibres de carbone haute-résistance (T300, T700, T1000) dont la résistance en traction est de 300 MPa en moyenne**,

comparée à d'autres composites à fibre haut-module (M30, M40, M55J) dont la résistance en traction est comprise entre 1000 et 1300 MPa [43].

Ce procédé est coûteux du point de vue de l'équipement, étant donné qu'il requiert des moules à parois épaisses et résistantes, typiquement dans les gammes d'acier utilisées pour travailler à chaud. Le forgeage liquide est cependant utilisé dans l'industrie lorsqu'il s'agit de réaliser une cadence de production élevée et un prix le plus faible possible, comme dans l'automobile pour les pistons de moteur diesel ou les blocs moteurs. L'investissement dans un appareillage coûteux est alors justifié.

3.1.2. Pression moyenne

Dans ce cas, la pression est appliquée non plus par un piston mais par un gaz, on parle d'**infiltration sous pression gazeuse**. Le schéma de la Figure I-22 présente les différentes étapes de ce type de procédé. La préforme est placée dans un moule fait d'un matériau étanche au gaz, l'ensemble est placé dans une enceinte sous pression et chauffée, soit par un four autour du moule, soit par un four externe à travers le container. Un creuset contenant le métal liquide est placé au dessus du moule. Ce creuset possède un système qui permet de verser le métal liquide dans le moule sur la préforme une fois que le vide a été réalisé dans le conteneur. Le métal liquide isole alors la préforme de l'atmosphère environnante. Le gaz sous pression est introduit dans le container et l'infiltration a lieu. La solidification peut être accélérée en plaçant un refroidisseur sous le moule. Les pressions couramment employées pour les systèmes non-mouillants varient de 1 à 10 MPa et peuvent atteindre 50 MPa lorsque l'appareillage le permet mais dans ce cas il s'agit de pressions élevées (par exemple pour le pressage isostatique à chaud).

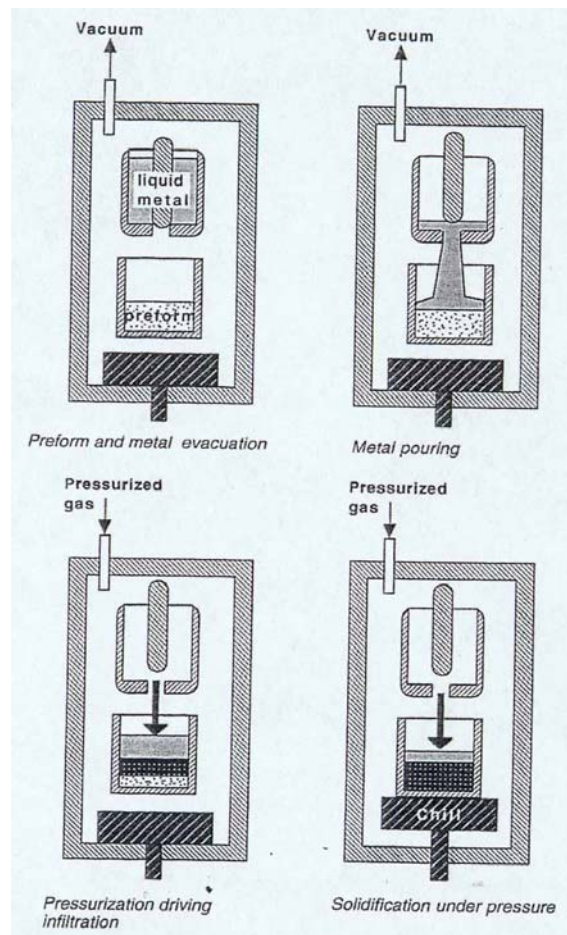


Figure I-22 : Schéma descriptif du procédé d'infiltration sous pression gazeuse

Selon la nature du renfort et les paramètres du procédé, de bonnes propriétés peuvent être obtenues, comme le montre le *Tableau I-11*. Pora et al. ont plus récemment montré que la résistance à la traction pouvait être augmentée par l'utilisation de **fibres ex-brai Mitsubishi (K139)** [44]. Ainsi pour une **matrice d'alliage d'aluminium contenant 10 % en masse de magnésium et renforcée par 60 % en volume de fibres, la contrainte à rupture vaut 1612 MPa**.

Matériaux		Paramètres du procédé			Traction
Fibres	Fraction volumique (%)	T _{aluminium pur} (°C)	T _{préforme} (°C)	P _{infiltration} (MPa)	σ_r (MPa)
Altex (Al ₂ O ₃)	35	680	660	9	516 ± 46
	46	750	700	9	720 ± 43
M40J (C)	50	700	660	8	286 ± 53
FT700 (C)	70	750	700	8	1147 ± 70
	70	700	670	8	1257 ± 87

Tableau I-11 : Conditions d'élaboration à pression moyenne et résistance en traction de composites à matrice d'aluminium pur [45]

Ce procédé est transposable à l'élaboration en continu. Dans le procédé développé par Blucher, la vitesse de défilement de la mèche de fibres est telle que le temps de contact fibres/aluminium liquide est considérablement réduit, permettant ainsi de meilleures propriétés mécaniques. Pour les fibres Altex/aluminium pur, la résistance en traction atteint 815 MPa pour une fraction volumique de fibres de 42 % [13]. Un des partenaires du projet a également développé un procédé similaire mais avec moins de succès (*cf. paragraphe 1.2.2. de ce chapitre*).

Cette méthode comporte quelques inconvénients comparée à l'infiltration sous pression mécanique. **Les cadences de production maximale sont plus faibles. Le coût de production est plus élevé compte tenu de l'utilisation d'un gaz sous pression**, qui bien souvent doit être inerte. L'utilisation d'un gaz sous pression au delà de 1 MPa nécessite une grande attention lors de la conception de l'appareillage pour satisfaire les conditions de sécurité. De plus, la solidification est plus lente en raison de la plus faible conductivité thermique du gaz comparée à celle d'un matériau métallique.

D'un autre côté, des pièces plus complexes peuvent être élaborées. En effet, le moule à parois généralement minces étant entouré de gaz, il est sous pression isostatique et non sous pression uniaxiale comme lors de l'infiltration par forgeage liquide. Une large gamme de matériau peut être utilisée pour la fabrication des moules à parois minces, il est alors possible d'avoir des moules de forme plus complexe. Il faut ajouter à cela qu'il est aisé de faire le vide dans la préforme avant l'infiltration et d'infiltrer totalement la préforme avant que la solidification ne commence, puisque la préforme et le moule sont tous deux chauffés à une température supérieure à la température du métal

liquide. Ainsi, la pression requise peut être diminuée, ce qui minimise le risque de déformation de la préforme.

Ce procédé est utilisé dans l'industrie pour l'élaboration de pièces à géométrie complexe et précise, comme les substrats SiC/Al dans l'électronique.

3.1.3. Pression capillaire

Dans ce paragraphe, deux types de procédés seront distingués. En premier lieu, les procédés d'infiltration sous pression capillaire seront détaillés. Ils reposent sur l'idée de rendre l'infiltration spontanée pour des systèmes non-mouillants en jouant essentiellement sur la réactivité du système. Ensuite, diverses méthodes seront exposées, faisant appel à des forces générées dans le métal liquide (force de Lorentz et ultrasons) et non plus par une pression hydrostatique extérieure, comme précédemment ; c'est pourquoi nous avons choisi d'y faire référence dans ce paragraphe.

3.1.3.1. Rendre l'infiltration spontanée

L'idée est ici de rendre « mouillant » un système qui ne l'est pas aux températures d'infiltration classiques et sans application d'une pression extérieure. Une schématisation typique de l'infiltration capillaire est donnée *Figure I-23* : la préforme (traitée ou non) et la matrice sont placées en contact dans un four sous atmosphère contrôlée (selon les cas) et le métal liquide s'écoule spontanément dans la préforme.

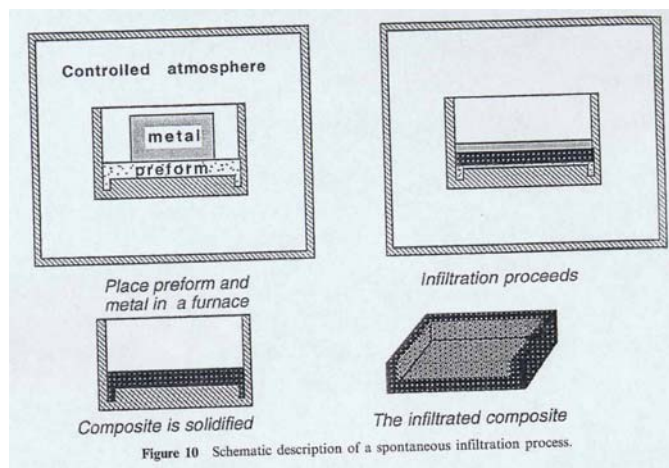


Figure I-23 : Schéma descriptif du procédé d'infiltration capillaire

Les deux solutions rendant le système mouillant consistent à modifier la chimie de la matrice par des éléments d'alliage ou à modifier la surface des fibres en la revêtant, comme exposé au paragraphe 2.1.4. de ce premier chapitre. Une troisième possibilité est d'infiltrer la préforme à des températures nettement supérieures à la température de fusion du métal, ce qui va souvent de

paire avec l'interaction chimique entre le renfort et la matrice. Enfin, une dernière technique consiste à s'appuyer sur des réactions ayant lieu entre les éléments d'alliage de la matrice et l'atmosphère piégée dans la préforme. La consommation du gaz à l'intérieur de la préforme crée sur le métal liquide une différence de pression supérieure à 1 atm conduisant à l'infiltration de la préforme tout en permettant chimiquement le mouillage.

Dans le *Tableau I-12*, les valeurs de résistance en traction de différents CMM sont regroupées. Nous pouvons remarquer que tous les éléments d'alliage n'améliorent pas le mouillage. Ainsi, Hall et al. ont montré que l'utilisation d'aluminium allié au cuivre ou au silicium diminue la résistance en traction d'un composite à fibre d'alumine (40 % en volume de fibres) de plus de 50 % par rapport à de l'aluminium allié au lithium [46]. En ce qui concerne les revêtements des fibres, les valeurs de résistance en traction varient nettement en fonction du procédé d'élaboration des composites. Un composite à fibres de carbone T300 revêtues de carbures de titane par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) [47] élaboré sous pression capillaire après un dépôt de K_2ZrF_6 sur les fibres (en plus du revêtement TiC) a une contrainte à rupture divisée par deux par rapport à une infiltration par « squeeze-casting ». D'après Bouix et al. [48], **les revêtements apportant une nette amélioration sont les carbures de silicium (contrainte à rupture multipliée par 3 par rapport à des fibres non revêtues)**, suivis des carbures de bore (contrainte à rupture multipliée par 2,5). Ceci est en bon accord avec les travaux de Wang et al. [49].

Fibres	Revêtement	Matrice*	Procédé élaboration	σ_r (MPa)	Ref.
$\alpha-Al_2O_3$	/	Al – 2,5 % Li	/	427	[46]
$V_f = 40 \%$	/	Al – 4,5 % Cu	/	145	
	/	Al – 7 % Si	/	114	
T300	/	Al	Squeeze-casting	370	[48]
	TiC (par RCVD)			425	
	SiC (par RCVD)			1050	
	B ₄ C (par RCVD)			990	
T300	/	AS13 (Al – 13 % Si)	Dépôt de K_2ZrF_6 ,	219	[50]
$V_f = 19 \%$			infiltration continue		
$V_f = 26 \%$	TiC (par RCVD)	AS13 (Al – 13 % Si)		281	
$V_f = 30 \%$	TiC (par RCVD)	A5		351	
Carbone ex-PAN	/	Al – 10 % (masse) Si	Squeeze-casting	369	[49]
$V_f = 42 \%$					
$V_f = 38 \%$	SiC			760	

* : le pourcentage en éléments d'alliage n'est pas toujours indiqué (en masse ou en volume), car certains auteurs ne le précisent pas

Tableau I-12 : Résistance en traction de composites à fibres brutes ou revêtues avec une matrice d'aluminium allié ou non, élaborés selon différents procédés

Ce type d'infiltration est aisément transposable à l'élaboration en continu. Le revêtement des fibres par RCVD se faisant en continu, une étape d'imprégnation par passage dans le métal liquide peut donc être ajoutée. **Différents traitements des fibres peuvent être combinés.** Ainsi Pelletier, dans ses travaux de thèse [50], élabore sous atmosphère contrôlée (argon) des fils composites en semi-continu avec des fibres de carbone brutes ou revêtues de carbures puis traitées au K_2ZrF_6 avant imprégnation par le métal liquide.

L'avantage de l'infiltration capillaire est sans conteste son coût peu élevé provenant de la faible nécessité d'instrumentation. Toutefois, elle présente des inconvénients :

- **Le besoin de promouvoir un bon mouillage par la formation de réactions exothermiques se fait au détriment des propriétés des composites qui sont souvent faibles.** Les réactions interfaciales n'étant pas contrôlées, le renfort peut être dégradé par attaque chimique. De plus, la formation d'intermétalliques au sein du métal liquide peut fragiliser la matrice et certaines des espèces introduites pour faciliter le mouillage lors de l'élaboration peuvent diminuer la résistance à la corrosion de la matrice.
- **L'infiltration est souvent considérée lente comparée aux autres procédés.**
- **Il reste de la porosité dans le composite** soit parce que le mouillage est insuffisant pour permettre l'infiltration totale, soit à cause du retrait à la solidification de la matrice (l'aluminium pur présente un retrait à la solidification de 6,5 % [51]).
- Les réactions chimiques ayant lieu lors de l'infiltration conduisent à un gradient macroscopique dans le composite.

3.1.3.2. Autres méthodes

Il existe des procédés bien souvent mieux adaptés à l'infiltration en continu puisqu'ils ne nécessitent pas l'utilisation d'enceintes sous pression, comme dans certaines des méthodes précédentes. Nous détaillerons ici plus particulièrement les infiltrations à l'aide de forces de Lorentz et sous ultrasons. Toutefois, il faut savoir qu'il existe des méthodes d'infiltration à l'aide de la force centrifuge ou de réactions chimiques (préforme contenant différentes phases qui réagissent avec le métal liquide pour promouvoir l'infiltration).

a) Infiltration à l'aide de forces de Lorentz

Ce procédé est basé sur des forces électromagnétiques générées dans le métal conducteur par un champ magnétique fluctuant rapidement. Ce dernier produit des courants de Foucault dans le bain, qui interagissent avec le champ magnétique pour créer une force de Lorentz. Cette force de Lorentz peut être utilisée pour propulser le métal liquide de la bobine produisant le

champ magnétique vers la préforme. Ce procédé ne nécessite pas de container sous pression puisque le métal liquide est poussé vers la préforme par une force directionnelle. C'est pourquoi il peut être aisément adapté à la production de composites en continu.

Andrews et al. ont démontré la faisabilité d'un tel procédé et ont breveté deux appareils permettant l'élaboration de CMM sous forme cylindrique, tubulaire ou de plaque par cette méthode [52, 53]. Les composites ainsi obtenus, à base de fibres courtes d'alumine Saffil et d'aluminium, ont une fraction volumique de fibres de 25 % et ne contiennent pas de porosité.

b) Infiltration sous ultrasons

Dans le cas de ce procédé, le métal liquide est poussé dans la préforme par des pulsations de pressions transitoires élevées, créées par une sonotrode placée en contact avec le métal liquide. La physique de l'infiltration sous ultrasons n'est pas complètement cernée. Toutefois, des observations expérimentales semblent montrer que l'infiltration ne peut se faire dans de bonnes conditions que si une cavitation dans le bain intervient, par laquelle des bulles d'air croissent et éclatent à haute pression en libérant de l'énergie. Un inconvénient de cette méthode est la rupture des fibres proches de la sonotrode sous les vibrations ultrasoniques [54, 55].

Ce procédé est couramment utilisé pour la production en continu de fils composites renforcés par des fibres longues. Une mèche de fibres passe alors en continu sous une sonotrode trempant dans le métal liquide et vibrant à une fréquence de 20 kHz, par l'intermédiaire d'une connexion à un dispositif, typiquement un piézoélectrique, produisant les vibrations. Avec un tel dispositif Cheng et al. ont produit **des fils composites C/Al constitués d'une mèche de 3000 fibres de carbone ex-PAN** (fibres de diamètre 6,5 μm et de résistance en traction 2810 MPa) **et d'une matrice d'aluminium de pureté industrielle** [54]. Après optimisation des paramètres du procédé (température de l'aluminium liquide : 720°C, vitesse de défilement : 1,8 m/min), des torons complètement infiltrés ont été obtenus. Ils ont une **fraction volumique de fibres de 26 %**, un diamètre de 0,7 mm et une **résistance en traction de 491 MPa**. C'est également avec ce type de dispositif que seraient élaborés les fils composites 3M constitués de fibres d'oxydes (2800 MPa de résistance en traction)/aluminium pur (*cf. paragraphe 1.3.1. de ce même chapitre*) [11]. Une résistance en traction de 1000 à 1300 MPa est atteinte pour une fraction volumique de fibres de 40 %.

D'autres versions de ce procédé permettent l'infiltration en discontinu, la préforme est alors statique dans le bain de métal liquide et se trouve non loin de la sonotrode [56]. Dans certains cas, l'application d'une pression ou l'addition d'éléments d'alliage dans le métal liquide est utilisée pour assister les vibrations dues aux ultrasons.

3.2. Construction des câbles électriques [57]

3.2.1. Le câblage : définitions

Le câblage est l'opération qui consiste à rendre mutuellement solidaire un certain nombre d'éléments en leur imposant une torsion autour d'un axe commun. Cette opération est réalisée de telle sorte que l'assemblage ainsi formé conserve une partie de la souplesse des éléments constitutants. Le câblage en couches concentriques est typique des conducteurs pour lignes aériennes, nommés encore câbles pour lignes aériennes (*cf. Figure I-24*).

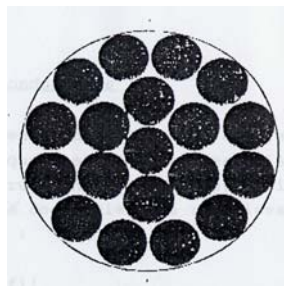


Figure I-24 : Toron : conducteur constitué de l'assemblage concentrique de 19 fils.

Le câblage d'éléments identiques non compressibles en couches concentriques est régi par des lois géométriques simples. La construction idéale, i.e. celle qui offre le meilleur coefficient de remplissage du câble, est dite en $1 + 6$: 1 fil au centre, 6 fils pour la première couche, $6n$ fils pour la n ème couche. La loi du câblage concentrique, ou toronnage, dit que chaque couche contient six éléments de plus que la précédente.

Le pas de câblage est une valeur caractéristique vu qu'il a une influence directe sur la flexibilité du câble. Le pas d'un câble est la distance, mesurée parallèlement à l'axe, nécessaire à chaque élément composant le câble pour faire un tour complet autour de l'axe. En général, le pas de câblage, P , est choisi en fonction du diamètre de l'élément, D : pour un pas court $P < 10D$, pour un pas normal $P \in [10D ; 15D]$, pour un pas long $P \in [15D ; 20D]$.

On distingue deux sortes de câblage : à torsion et à détorsion. Dans le câblage à torsion, qui est mécaniquement le plus simple à réaliser, l'orientation de chaque élément varie en même temps et d'un même angle que sa position angulaire dans la circonférence du câble (*cf. Figure I-25*). Ce type de câblage est réalisé chaque fois que la constitution des éléments à assembler supporte la torsion infligée. Dans le câblage à détorsion, l'orientation des éléments reste invariable quelle que soit leur position angulaire dans la couche au cours du pas (*cf. Figure I-26*). On choisit en général le câblage à détorsion pour l'assemblage de gros éléments qui résisteraient à la torsion ou en souffriraient. C'est ce type de câblage que l'on choisira pour les fils composites C/Al.

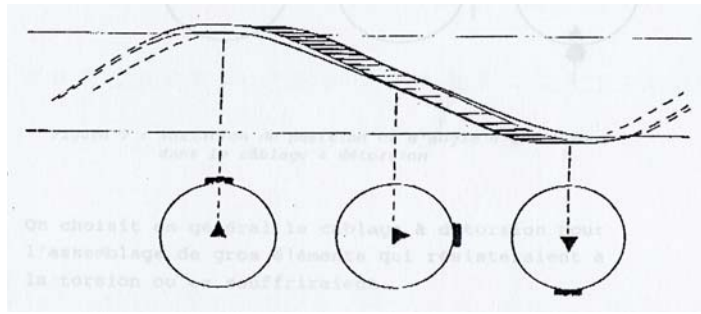


Figure I-25 : Variation de position et d'angle d'un élément dans le câblage à torsion.

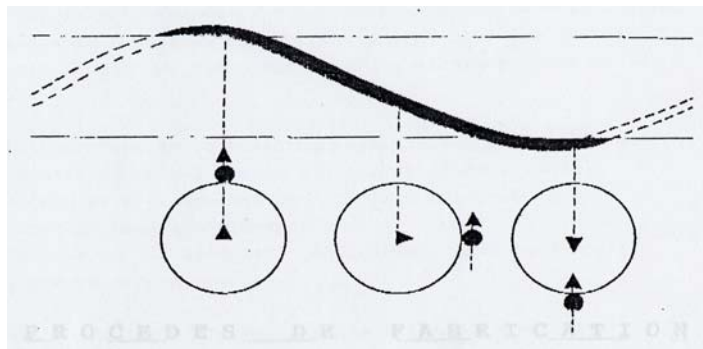


Figure I-26 : Variation de position et d'angle d'un élément dans le câblage à détorsion.

3.2.2. Procédé de fabrication

Les machines de câblerie sont composées de quatre parties distinctes (cf. Figure I-27) :

- 1) L'organe débiteur est une cage rotative supportant les bobines qui contiennent les fils. A la partie frontale de la cage, nous trouvons le distributeur, couronne percée de trous dont le rôle est la mise en place correcte des éléments avant de les réunir.
- 2) La filière d'assemblage, pièce fixe alésée au diamètre du câble, placée à l'entrée et dans laquelle convergent et s'assemblent tous les éléments dans l'ordre déterminé par le distributeur.
- 3) Le cabestan qui tire le câble formé à une vitesse proportionnelle à celle de la cage, produisant ainsi un pas constant.
- 4) Le bobinoir ou enrouleur qui recueille le câble et l'enroule sur la bobine réceptrice. Le bobinoir est doté d'un système de trancannage dont la fonction est de répartir régulièrement les spires du câble sur la largeur de la bobine.

L'assembleuse comporte généralement plusieurs cages dont les bobines réceptrices portent chacune les éléments d'une couche différente. Chaque couche se forme donc à la sortie du distributeur de chaque cage. Le toron se forme progressivement de l'arrière de la machine où se constitue le centre jusqu'au calibre de finition où est appliquée la dernière couche. Les couches

adjacentes tournant, pour des raisons mécaniques, dans le sens opposé les unes par rapport aux autres, il en est évidemment de même pour les cages.

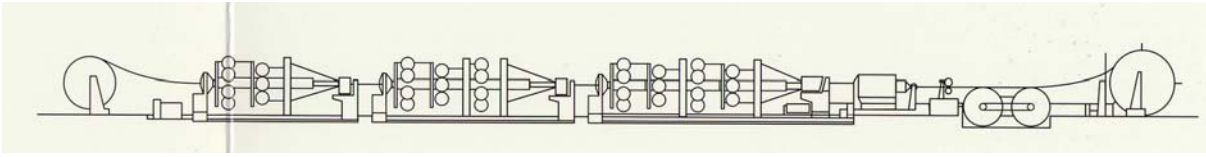


Figure I-27 : Schéma d'une assembleuse type

Certains types de câbles requièrent l'utilisation d'outils de guidage particuliers et le passage par une étape de finition assurant l'indétoronnabilité du câble. C'est le cas pour le câble Aéro-Z [58] développé par EDF afin de gagner 10 % pour les intensités transitées, tout en conservant le prix du kilowattheure et le diamètre des câbles en cours d'utilisation.

L'idée est d'augmenter la section métallique en privilégiant un conducteur compact à surface extérieure lisse. Ainsi, les couches externes sont en alliage d'aluminium de forme Z et l'âme est réalisée à partir de fils rond en alliage ou en acier (*cf. Figure I-28*). Un tel câble est moins exposé aux forces du vent et du givre, il est moins sensible à la pénétration de l'eau jusqu'au cœur en acier, donc à la corrosion galvanique.

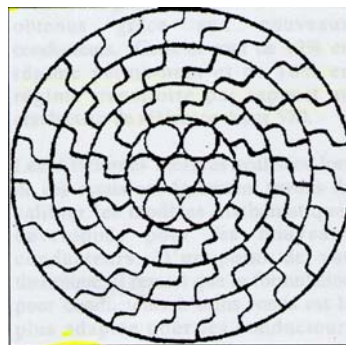


Figure I-28 : Conducteur Aéro-Z

RESUME

Les CMA semblent être une voie intéressante pour satisfaire la demande en électricité croissante et les contraintes « environnementales ». Ils permettent de combiner une haute rigidité à une haute conductivité électrique et peuvent ainsi être exploités dans de nouveaux conducteurs électriques, en particulier en tant que câbles aériens à haute-tension. Cette idée est déjà explorée aux Etats-Unis et au Japon. Les Etats-Unis avec la société 3M commercialisent déjà un fil composite renforcé par des fibres d'alumine et font des essais sur un nouveau type de câble en partenariat avec EDF. C'est pourquoi le cahier des charges du projet COPREM a été construit autour des propriétés des fils 3M. EDF étant impliqué dans les deux projets, le choix des fibres s'est très vite orienté vers les fibres de carbone pour le projet COPREM. Comme nous l'avons souligné au paragraphe 1.1.2.1. (p.9), les fibres de carbone présentent des avantages par rapport aux fibres d'alumine : densité et CTE plus faibles, conductivité électrique plus élevée et coût bien plus faible. Par contre, les fibres de carbone contrairement aux fibres oxydes réagissent fortement avec l'aluminium liquide. Il faudra donc gérer cette réactivité.

En effet, le système C/Al pose deux problèmes majeurs : le non-mouillage spontané des fibres par l'aluminium liquide à des températures inférieures à 900°C et la formation de carbures d'aluminium à l'interface dès 500°C (pour des temps de contact relativement longs). Le non-mouillage est en partie dû à la présence de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium liquide. Mais, en l'absence de cette barrière de diffusion, le système C/Al reste encore non-mouillant. Pour vaincre le non-mouillage et obtenir une infiltration correcte de la préforme fibreuse, il faut soit appliquer une pression supérieure à une pression seuil (au-delà de la pression capillaire), soit rendre le système mouillant en traitant le métal liquide ou la surface du renfort au risque de fragiliser la matrice et/ou l'interface. Dans ce dernier cas, l'idée est de diminuer l'angle de contact ou la tension interfaciale solide/liquide. A ce problème s'ajoute celui de la réactivité. Des carbures d'aluminium germent sous forme de plaquettes ou d'aiguilles dès l'établissement d'un contact intime entre la fibre et l'aluminium liquide et ce au détriment des propriétés des fibres. En effet, la formation des carbures a lieu par diffusion du carbone de la fibre vers l'aluminium de la matrice et elle est accélérée par une augmentation de la température et du temps de contact fibres/métal liquide. Par ailleurs, leur croissance est contrôlée par la diffusion du carbone à travers Al_4C_3 dès la formation d'une couche continue de carbures à la surface de la fibre.

L'idée du projet est, comme nous l'avons dit, de concurrencer les composites renforcés par des fibres 3M. Pour cela, il nous faut alors développer un procédé fonctionnant sous air et avec le moins d'étapes possible, le coût étant un paramètre clé pour tout passage à la production à grande échelle. D'après la littérature, les procédés continus couramment utilisés sont l'infiltration sous pression gazeuse et à l'aide d'ultrasons. Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire [50], nous avons choisi de développer un procédé permettant l'activation chimique du mouillage (utilisation de K_2ZrF_6) et nécessite, de ce fait, l'application d'aucune pression extérieure autre que la pression atmosphérique. Pour limiter le nombre d'étapes, nous utiliserons des fibres de carbone non revêtues d'un dépôt protecteur. Nous nous attendons donc à faire face au problème de la réactivité

Chapitre I : Composites à matrice métallique : système C/Al

du système C/Al. Le deuxième chapitre présentera en détail le choix des différents matériaux et la conception du procédé d'élaboration, mais aussi les résultats obtenus précédemment au laboratoire et qui serviront de base à cette nouvelle étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] « *Electricité : Production et distribution* », étude Xerfi, (Septembre 1999)
- [2] K.K.Chawla, « *Chap.6 : Metal matrix composites* », dans « *Composite Materials : Sc. And Eng* », 2nd edition, pp. 164-211, (1998)
- [3] T.W.Clyne, P.J.Withers, « *General introduction* », dans « *An introduction to Metal Matrix Composites* », Cambridge Solid State Science Series, pp. 1-10, (1993)
- [4] W.H.Hunt, « *Chap.6 : Metal matrix composites* », dans « *Comprehensive Composite Materials, Vol.6 : Design and Applications* », Ed.-in-chief : A.Kelly, C.Zweben, pp. 57-66, (2000)
- [5] B.Maruyama, « *Chap.27 : Continuously reinforced MMCs* », dans « *Comprehensive Composite Materials, Vol.3 : Metal Matrix Composites* », Ed.-in-chief : A.Kelly, C.Zweben, pp. 717-739, (2000)
- [6] K.K.Chawla, « *Ceramic reinforcements* », dans : « *Ceramic matrix composites* » (...), pp.63-125
- [7] « *COPREM : Continuous processing of endless fibre-reinforced metal wires* », projet européen Brite-EuRam n° BE97-4643, programme du projet et les différents rapports édités au cours des trois ans (1998-2001)
- [8] H.Bewa (ADEME), « *L'enfouissement des lignes électriques 400 kV, une nécessité économique* », Instantanés Techniques, pp.3-5, (Septembre 1999)
- [9] X.Duan, « *Method of an Apparatus for Microwave-Plasma Production* », U.S. Patent 5.874.705, déposé par EA Technology Limited, (1999)
- [10] Site internet de la société 3M, <http://3m.com>
- [11] C.Mc Cullough, A.Mortensen, P.Werner, H.E.Deve, T.Anderson, « *Fiber reinforced aluminium matrix composite* », Brevet n° WO 97/00976, déposé par 3M, (1997)
- [12] H.E.Deve, C.Mc Cullough, « *Continuous fiber reinforced Al composites : a new generation* », JOM, n° Juillet, pp.33-37, (1995)
- [13] M.Doktor, J.Blucher, H.P.Degisher, « *Continuous fiber reinforced aluminium wires* », Proceedings ICCM-12, Paris, (Juillet 1999)
- [14] Y.Yasutomi, J.Sawada, T.Kikuchi, K.Nakamura, Y.Manabe, K.Nagano, « *Influences of Fe-impurity on the production process of SiC fiber reinforced Al for electric cables* », J. of Mat. Sc., vol.34, pp.1573-1582, (1999)
- [15] F.Delannay, L.Froyen, A.Deruyttere, « *The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites* », J. Mat. Sc., vol.22, pp.1-16, (1987)
- [16] N.Eustathopoulos, J.C.Joud, P.Desre, J.M.Hicter, « *The wettability of carbon by aluminium and aluminium alloys* », J. of Mat. Sc., vol.9, pp.1233-1242, (1974)
- [17] L.Savov, H.-P.Heller, D.Janke, « *Wettability of solids by molten metals and alloys* », Metall., vol.51, n°9, (1997)

- [18] K.Landry, S.Kalogeropoulou, N.Eustathopoulos, « *Wettability of carbon by aluminum and aluminium alloys* », Mat. Sc. And Eng., vol.A254, pp.99-111, (1998)
- [19] V.Laurent, D.Chatain, C.Chatillon, N.Eustathopoulos, « *Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273 K* », Acta Metall., vol.36, n°7, pp.1797-1803, (1988)
- [20] B.J.Keene, « *Review of data for the surface tension of pure metals* », Int. Mat. Reviews, vol.38, n°4, pp.157-192, (1993)
- [21] H.Fujii, « *Application of wetting research to joining and to fabrication of composite materials* », Sc. and Tech. of Welding and Joining, vol.4, n°4, pp.187-193, (1999)
- [22] A.Mortensen, « *Chap.3 : Melt Infiltration of Metal matrix composites* », dans « *Comprehensive Composite Materials, Vol.3 : Metal Matrix Composites* », Ed.-in-chief : A.Kelly, C.Zweben, pp. 521-539, (2000)
- [23] A.Mortensen, J.A.Cornie, « *On the infiltration of metal matrix composites* », Metall. Trans., (1986)
- [24] M.F.Amateau, « *Progress in the Development of Graphite-Aluminum Composites Using Liquid Infiltration Technology* », J. Composite Materials, vol.10, pp.279, (1976)
- [25] J.P.Rocher, F.Girot, J.M.Quenisset, R.Pailler, R.Naslain, « *Procédés d'élaboration des matériaux composites fibreux à matrice d'alliage base aluminium* », Memoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, n°2, (1986)
- [26] S.W.Ip, R.Sridhar, J.M.Toguri, T.F.Stephenson, A.E.M.Warner, « *Wettability of nickel coated graphite by aluminium* », Mat. Sc. and Eng. A, vol.A244, pp.31-38, (1998)
- [27] H.Fujii, H.Nakae, K.Okada, « *Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminium system* », Acta Metall. Mater., vol.41, n°10, pp.2963-2971, (1993)
- [28] V.Laurent, D.Chatain, N.Eustathopoulos, « *Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium* », Mat. Sc. and Eng., vol.A135, pp.89-94, (1991)
- [29] S.K.Rhee, « *Wetting of ceramics by liquid aluminium* », J. The Am. Soc., vol.53, (1970)
- [30] J.P.Rocher, J.M.Quenisset, R.Naslain, R.Pailler, « *Process for making composite materials consisting of a first reinforcing component combined with a second component consisting of a light alloy and products obtained by this process* », US Patent 4.659.593, (1987)
- [31] J.P.Rocher, J.M.Quenisset, R.Naslain, « *Wetting improvement of C or SiC by Aluminium alloys based on a K₂ZrF₆ surface treatment : application to composite material casting* », J. Mat. Sc., vol.24, pp.2697-2703, (1989)
- [32] L.H.Peebles, Jr, « *Carbon fibers : structure and mechanical properties* », International Materials Reviews, vol.39, n°2, pp.75, (1994)
- [33] M.H.Vidal-Sétif, M.Lancin, C.Marhic, R.Valle, J.-L.Raviart, J.-C.Daux, M.Rabinovitch, « *On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al-based composites* », Mat. Sc. And Eng., vol.A272, pp.321-333, (1999)
- [34] E.Pippel, J.Woltersdorf, M.Doktor, J.Blucher, H.P.Degisher, « *Interlayer structure of carbon fibre reinforced aluminium wire* », J. Mat. Sc., vol.35, pp.2279-2289, (2000)

- [35] I.H.Khan, « *The effect of thermal exposure on the mechanical properties of aluminium-graphite composites* », Metall. Trans. A, vol.7A, pp.1281-1289, (1976)
- [36] J.Pelleg, D.Ashkenazi, M.Ganor, « *The influence of a third element on the interface reactions in metal matrix composites : Al-graphite system* », Mat. Sc. Eng., vol.A281, pp.239-247, (2000)
- [37] A.Okura, K.Motoki, « *Rate of formation of intermetallic compounds in aluminium matrix - carbon fibre composites* », Composites Science and Tech., vol.24, pp.243-252, (1985)
- [38] S.Kohara, N.Muto, « *Degradation of carbon fibers in molten aluminium* », dans ECCM 1, Ed. A.R.Bunsell, P.Lamicq, A.Massiah, Bordeaux, (1985)
- [39] T.Suzuki, « *The compatibility of pitch-based carbon fibers with aluminum for the improvement of aluminum-matrix composites* », Composite Sc. and Tech., vol.56, pp.147-153, (1996)
- [40] H.P.Degischer, P.Schulz, W.Lacom, J.Langgartner, « *Properties of continuous carbon fibre reinforced aluminium depending on the infiltration process and local fibre variations* », 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Proceedings, Ed. B.Ilschner & N.Cherradi, (oct-1994)
- [41] B.Maruyama, L.Rabenberg, « *Oxidation model of interface reactions in aluminium/graphite composites* », dans Interfaces in MMC, Ed. Dhingra & Fishman, AIME, New Orleans, (1986)
- [42] R.S.Bushby, « *Evaluation of Continuous Alumina Fiber Reinforced Composites Based upon Pure Aluminum* », Mat. Sc. and Tech., vol.14, n°9-10, pp.877, (1998)
- [43] C.Hausmann, O.Beffort, S.Long, C.Cayron, « *About the compatibility of various Al and Mg fiber systems manufactured by means of squeeze casting* », Verbundwerkstoffe and Werkstoffverbunde, Proceedings, Hamburg (1999)
- [44] J.Pora, P.Le Vacon, M.Rabinovitch, « *Elaboration and Evaluation of Carbon Fiber Aluminum Composites for Aerospace Applications* », Proceedings of ICAA-6, vol.3, pp.1867-1872, (1998)
- [45] J.Pora, P.Le Vacon, C.Carre, P.Santini, C.Schneider, P.Merle, « *Gas pressure infiltration processing and mechanical properties of alumina and carbon fibers reinforced aluminium alloys* », Proceedings of ICCM-10, vol.II, Metal matrix composites, Whisler, Canada, (1995)
- [46] I.Hall, V.Barrailler, « *Interfacial reactions in metal matrix composites* », dans ECCM 1, Ed. A.R.Bunsell, P.Lamicq, A.Massiah, Bordeaux, (1985)
- [47] J.Bouix, J.C.Viala, H.Vincent, C.Vincent, J.L.Ponthenier, J.Dazord, « *Process for coating carbon fibers with a carbide, and carbon fibers thus coated* », US Patent 4859503, (1989)
- [48] J.Bouix, M.P.Berthet, F.Bosselet, R.Favre, M.Peronnet, J.C.Viala, H.Vincent, C.Vincent, « *Interface tailoring in carbon fibres reinforced metal matrix composites* », J. Phys. IV France, vol.7, colloque C6, supplément au J. Phys. III, (1997)
- [49] Y.Q.Wang, B.L.Zhou, « *Behaviour of coatings on reinforcements in some metal matrix composites* », Composites Part A, vol.A27A, pp.1139-1145, (1996)
- [50] S.Pelletier, « *Elaboration et caractérisation de composites C-Al : infiltration de mèches de fibres traitées* », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (1994)
- [51] Metals Handbook 10^{ième} Ed., Vol.2

- [52] R.M.Andrews, A.Mortensen, « *Lorentz force driven infiltration by aluminium* », Innovative Composite Processing, Detroit, Proceedings ASM/TMS Conference, Eds. Fishman and Abbashian, (1990)
- [53] A.Mortensen, R.M.Andrews, M.C.Flemings, « *Method for producing metal matrix composites using electromagnetic body forces* », U.S.Patent 5.755.272, (1998)
- [54] H.M.Cheng, Z.H.Lin, B.L.Zhou, Z.G.Zhen, K.Kobayashi, Y.Uchiyama, « *Preparation of carbon fiber reinforced aluminium via ultrasonic liquid infiltration technique* », Mat. Sc. and Tech., vol.9, pp.609, (1993)
- [55] J.Pan, C.Li, D.M.Yang, X.F.Yin, « *A study about mechanism of ultrasonic liquid infiltration for SiC_x/Al composites* », ICCM-9, MMC, vol.1, Ed. Miravete, Madrid, (1993)
- [56] H.Nakanishi, Y.Tsunekawa, M.Okumiya, N.Mohri, « *Ultrasound-assisted pressureless infiltration of molten aluminium into alumina capillaries* », J. Mat. Sc. Letters, vol.12, pp.1313-1315, (1993)
- [57] Document des « Câbleries de Dour », actuellement Nexans (1995)
- [58] J.-L.Bousquet, J.-C.Delomel, B.Loreau, D.Albert, « *Conducteur compact à haute conductivité pour les lignes aériennes* », dans la revue « Aluminium-Pechiney », (Mars 1998)

Chapitre II :

Techniques expérimentales, matériaux et procédé

De manière classique, une première partie exposera les différents moyens de caractérisation, des méthodes d'observation et d'analyse aux propriétés mécaniques, mis en œuvre au cours de cette étude. Dans une seconde partie, les matériaux utilisés - fibres, flux et matrice - seront présentés et leur choix commenté. Enfin, une troisième partie décrira le procédé d'élaboration développé au laboratoire et discutera des paramètres « procédé » aux différentes étapes du pilote.

Sommaire

1. MOYENS DE CARACTERISATION	57
1.1. Observations - Analyses	57
1.1.1. Polissage.....	57
1.1.2. Microscopie électronique à balayage.....	57
1.1.3. Microscopie électronique en transmission	58
1.1.4. Diffraction de rayons X	58
1.1.5. Analyses thermiques - Spectrométrie de masse	59
1.2. Caractérisations mécaniques	60
1.2.1. Essais de traction sur monofilaments	60
1.1.2. Essais de traction sur fils composites	62
2. MATERIAUX DE L'ETUDE	64
2.1. Fibres de carbone ex-PAN	64
2.1.1. Eléments bibliographiques	64
2.1.1.1. Elaboration	64
2.1.1.2. Structure et propriétés	65
2.1.2. Choix des fibres - Caractéristiques	66
2.1.2.1. Produits commerciaux	66
2.1.2.2. Caractérisation	67
a) Microscopie électronique à balayage	67
b) Essais de traction sur monofilaments	68
2.2. Flux : K_2ZrF_6	69
2.2.1. Action du flux.....	69
2.2.1.1. Amélioration du mouillage des fibres par l'aluminium liquide	70
2.2.1.2. Conséquences sur le renfort.....	71
2.2.2. Flux choisi - Caractéristiques	73
2.2.2.1. Produit commercial.....	73
2.2.2.2. Caractérisation	75
a) Microscopie électronique à balayage	75
b) Diffraction de rayons X	76
c) Analyse thermique différentielle	77
• Identification des transformations	77
• Influence de l'atmosphère	79
2.3. Matrice d'aluminium	81
2.3.1. Propriétés physiques.....	82
2.3.2. Propriétés mécaniques.....	83
3. PROCEDE D'ELABORATION	84
3.1. Résultats préliminaires.....	84
3.1.1. Matériaux et procédé.....	84
3.1.2. Résultats	85
3.1.2.1. Traitement au flux - Infiltration	85
3.1.2.2. Dégradation des fibres revêtues.....	85
3.1.2.3. Propriétés en traction des fils composites.....	86
a) Influence des paramètres « matériaux »	86
b) Influence des paramètres « procédé »	86
3.2. Procédé actuel.....	87
3.2.1. Description	87
3.2.2. Paramètres « procédé » aux différentes étapes	88
3.2.2.1. Désensimage.....	88
3.2.2.2. Traitement au flux	89
3.2.2.3. Infiltration.....	90
RESUME	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

1. MOYENS DE CARACTERISATION

1.1. Observations - Analyses

1.1.1. Polissage

Différents types d'échantillons sont observés et tous ne nécessitent pas d'enrobage. Entre autre, l'état de surface des fibres - brutes de réception, désensimées ou traitées au flux - est observé sur des monofilaments ou portions de mèche directement fixés sur le porte échantillon par l'intermédiaire d'un ruban adhésif conducteur en graphite. Le reste des échantillons - mèches de fibres, creuset ATD ou fils composites - sont enrobés dans une résine Caldofix. La résine est fluidifiée par un passage de quelques minutes en étuve à 80°C, ce qui permet ensuite une meilleure élimination de la porosité à l'intérieur de l'échantillon. La résine est ensuite polymérisée en étuve à 80°C pendant 2h. Le polissage des composites C/Al est très délicat du fait de la différence de dureté entre les deux phases en présence. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la procédure suivante :

- polissage rapide au papier SiC avec les grades successifs 400, 800, 1200, 2500, 4000,
- polissage à la pâte diamant 3 µm et 1 µm sur draps durs,
- polissage rapide à l'OPS (solution de silice en suspension) afin d'éliminer les dernières rayures.

Les échantillons ainsi préparés peuvent être observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

1.1.2. Microscopie électronique à balayage

Les fibres - brutes de réception, désensimées, traitées au flux - aussi bien que les fils composites ou les faciès de rupture sont observés au microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé est un DSM 982 Gemini de la marque Zeiss-Léo. Il s'agit d'un appareil de haute résolution équipé d'un canon à émission de champ qui permet une excellente résolution jusqu'aux basses tensions : les résolutions théoriques sont de 1 nm à 30 kV et de 4 nm à 1 kV. Ce microscope possède un deuxième détecteur d'électrons secondaires placé dans la colonne électronique au-dessus de la lentille objectif, qui permet une meilleure résolution et une analyse de surface plus fine par rapport à un détecteur latéral classique. Les observations sont réalisées en électrons secondaires avec une tension de 5 kV pour les fibres brutes et désensimées. Les coupes de fils composites enrobés sont observées à 10 kV en électrons retro-diffusés après avoir été métallisées à l'or-palladium (couche de 2 nm d'épaisseur). Les fibres traitées au flux et les faciès de rupture sont observés à 5 kV en mixant les signaux des deux détecteurs d'électrons secondaires. Seuls les échantillons enrobés nécessitent une

métallisation, les autres ne nécessitent pas de préparation particulière en raison de leur bonne conductivité.

Ce MEB est équipé d'un système de microanalyse X à sélection d'énergie (EDS) (détecteur Noran résolution $1 \mu\text{m}^3$). Dans notre étude, les différentes analyses ont été réalisées à 10 kV avec une distance de travail de 10 mm (condition optimale du microscope).

1.1.3. Microscopie électronique en transmission

Du fait de la différence de dureté entre le carbone des fibres et l'aluminium de la matrice, le polissage n'est pas plan au niveau de l'interface, sans compter que la résolution du MEB ne permet pas d'observation à l'échelle nanométrique. Pour observer finement l'interface, il est donc essentiel d'utiliser un microscope électronique à transmission (MET).

L'étude MET a été réalisée par un de nos partenaires, ARCS (Autriche), avec un microscope Philips CM 20/STEM à 200 kV. Ce dernier est équipé d'un système de microanalyse X (EDAX Phönix). La structure cristalline des cristallites est déterminée par diffraction d'électrons par sélection de zone (Selected Area Electron Diffraction).

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante. Un morceau de fil composite d'un centimètre de long est prélevé puis placé dans un tube en laiton de 3 mm de diamètre. Des rondelles de 300 μm d'épaisseur sont découpées, polies au papier SiC jusqu'à 70 μm d'épaisseur, puis amincies mécaniquement au « dimpler » au centre de la rondelle jusqu'à 10-20 μm . La rondelle est enfin soumise à un amincissement ionique (GATAN PIPS - Precision Ion Polishing System) sous deux faisceaux d'ions argon à une tension d'accélération de 5 kV.

1.1.4. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est utilisée pour déterminer et quantifier les composés présents dans les flux de l'étude. Les analyses sont réalisées sur des poudres tamisées, les flux commerciaux se présentant déjà sous forme de poudre et les flux expérimentaux étant broyés après cristallisation d'une solution aqueuse en étuve à 80°C.

L'appareil utilisé est un diffractomètre $\theta/2\theta$ Siemens D500 alimenté par un générateur fonctionnant sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. Il est équipé d'un tube à anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 0,1789 \text{ nm}$) avec un filtre avant et arrière de fer pour filtrer la raie k_β du cobalt, d'un faisceau incident avec une ouverture de $0,1^\circ$ et d'un compteur linéaire proportionnel au xénon-méthane à localisation linéaire avec une ouverture utile de 14° .

La préparation des échantillons s'est avérée difficile. Les grains de poudre de flux étant très orientés, lorsque nous préparons l'échantillon de manière classique (poudre placée dans un support creux et

légèrement comprimée pour pouvoir la manipuler), les grains ont tendance à se positionner dans une direction préférentielle (texture). Les spectres ainsi obtenus ne permettent pas une analyse semi-quantitative des phases en présence, les raies les plus intenses ne correspondant pas à celles données par les fiches JCPDS. L'utilisation de graisse ou d'un adhésif pour maintenir les grains de poudre ne permet pas leur désorientation. Une méthode a alors été développée spécialement pour ces poudres : la poudre est tamisée en dessous de 20 μm , puis une faible quantité de ces grains plus fins est placée sur un support nivelé et très peu tassée afin de ne pas orienter les grains. La validité de cette méthode est vérifiée : les raies expérimentales les plus intenses correspondent à celles de la fiche JCPDS.

1.1.5. Analyses thermiques - Spectrométrie de masse

Les méthodes d'analyse thermique, telles que l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sont largement utilisées au cours de l'étude, c'est pourquoi leur principe sera détaillé en annexe (*cf. Annexes 1 pour l'ATG, 3 pour l'ATD*) [1].

L'ATG mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température, lorsque celui-ci est soumis à un cycle thermique. Cette technique est couramment utilisée pour d'une part caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux sous différentes conditions et d'autre part examiner la cinétique des processus physico-chimiques se produisant dans l'échantillon. L'ATG est utilisée, au cours de cette étude, pour la compréhension du phénomène de désensimage et la détermination des paramètres cinétiques de ce même processus.

L'association de la thermo-gravimétrie et de la spectrométrie de masse (TG-MS) est une méthode d'analyse largement utilisée dans l'étude des polymères. Elle permet de relier la nature des gaz émis aux pertes de masse détectées, c'est-à-dire de corréler des informations chimiques avec les cycles thermiques. Cette méthode complète l'étude ATG du processus de désensimage [2].

L'ATD, reposant sur la mesure d'une différence de température entre l'échantillon et une référence inerte dans le domaine de températures considéré, permet de déterminer les températures de transformation allotropique d'un composé ou de réaction d'un mélange constitué de plusieurs phases. La différence de température, mesurée par deux thermocouples montés en opposition, est donnée en μV et porte le nom de flux de chaleur. Dans le cadre de l'étude, l'ATD sert à simuler les réactions entre les flux et l'alumine ou les flux et l'aluminium, et donc à appréhender le rôle du flux dans le mouillage des fibres par l'aluminium liquide.

L'appareillage disponible au laboratoire est un analyseur thermique Setaram TG-DTA 92 permettant de réaliser des ATG et des ATD. Les ATG sont classiquement réalisées à des vitesses de chauffe et de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. En ce qui concerne les ATD, en fonction des processus que nous désirons observer, des cycles thermiques à des vitesses de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $100^\circ\text{C}/\text{min}$ (valeur maximale) sont appliqués aux échantillons. Le spectromètre de masse utilisé pour le couplage (*cf.*

Annexe 2) est un Leybold Quadruvac Q200 à analyseur quadripolaire, couvrant une gamme de masse de 1 à 200 u.m.a. (unité de masse atomique).

1.2. Caractérisations mécaniques

1.2.1. Essais de traction sur monofilaments

Afin de suivre l'évolution des contraintes à la rupture des fibres aux principales étapes du procédé d'élaboration du composite - désensimage et infiltration -, des essais de traction sur monofilaments [3] ont été réalisés sur des longueurs de jauge de 25 mm à une vitesse de 2,6 mm/min et à température ambiante.

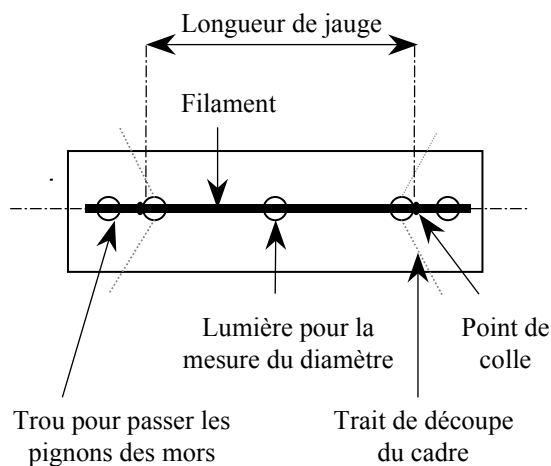


Figure II-1 : Schéma du bristol utilisé comme support des filaments

Ces essais de traction sur monofilaments (diamètre de quelques microns) demandent beaucoup de minutie. Afin de dissocier les filaments, les mèches sont trempées dans de l'éthanol, les filaments sont alors extraits à la pince et au hasard. Pour que le filament soit sollicité uniquement en traction (cisaillement négligeable), le filament extrait de la fibre est monté sur une feuille de bristol quadrillée, ce qui permet l'alignement (cf. Figure II-1). Cette méthode est conforme à la norme ASTM D 3379-75 [3].

La machine d'essai utilisée est horizontale, à vitesse de traction constante et réglable, asservie en charge dans notre cas. La charge et l'allongement sont mesurés par deux capteurs, disposés sur le mors mobile. Le déplacement de ce dernier est imposé par un moteur piloté électroniquement. La charge appliquée à la fibre est mesurée par un capteur à lame en bronze-béryllium très rigide. Le déplacement est quant à lui mesuré par un capteur de déplacement à transformateur différentiel (LVDT, Linear Variable Differential Transformer) placé sur la traverse.

Remarque : en toute rigueur, le déplacement devrait être corrigé de la déformation de la machine, de la colle et du capteur, i.e. on devrait tenir compte de la complaisance du bâti (machine, colle, capteur,...). Aussi, ces résultats devront donc être utilisés de façon qualitative et non quantitative. De plus, on ne s'attachera qu'aux valeurs de contrainte à la rupture, l'incertitude sur les valeurs du module de Young étant trop importante du fait de la non prise en compte de la complaisance du bâti.

L'essai de traction ainsi réalisé permet de connaître la courbe charge/déplacement de chaque monofilament dont on déduit la courbe contrainte/déformation et de laquelle on ne se sert que de la

contrainte à la rupture, σ_r . En effet, le fait d'ignorer la complaisance du bâti fausse également les valeurs de la déformation.

Ces essais sur monofilaments doivent être réalisés en relativement grand nombre pour pouvoir les dépouiller selon la statistique de Weibull [4]. Cette statistique repose sur l'hypothèse du maillon le plus faible, c'est-à-dire que c'est le défaut le plus important dans la fibre qui contrôlera sa contrainte à la rupture.

La distribution de Weibull est donnée par :

$$P = 1 - \exp \left[-l \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

où P est la probabilité de rupture de la fibre de longueur l , en m, soumise à une contrainte σ , en MPa, m est un paramètre de forme appelé module de Weibull, σ_0 une constante de normalisation (ou d'homogénéisation dimensionnelle) en MPa.m^{1/m} et σ_u une contrainte seuil en dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle. L'estimateur utilisé pour calculer la probabilité de rupture P_i pour la $i^{\text{ème}}$ contrainte est :

$$P_i = \frac{i}{N+1}$$

où N , la taille de l'échantillonnage, est le nombre total de monofilaments testés.

En général, pour les matériaux fragiles on choisit $\sigma_u = 0$ depuis qu'il a été démontré que la distribution de Weibull avec $\sigma_u = 0$ donnait des résultats moins biaisés [4]. On obtient donc une distribution de Weibull à deux paramètres, m et σ_0 , qui peuvent être déterminés en résolvant l'équation :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln \sigma + (\ln l - m \ln \sigma_0)$$

Plus précisément, on reporte sur un graphe les points (X_i, Y_i) , avec $X_i = \ln \sigma$ et $Y_i = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right]$.

Une régression linéaire permet d'obtenir m , la pente, et σ_0 . La contrainte à la rupture est donnée par :

$$\bar{\sigma}_r = \sigma_0 l^{-1/m} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right)$$

où Γ est la fonction Gamma (i). Quand $m > 1$, $\Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \in [0,88;1]$, on fait donc l'hypothèse que

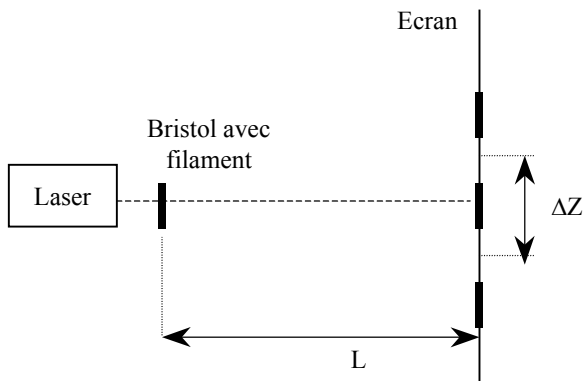
$\Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) = 1$, donc :

$$\bar{\sigma}_r = \sigma_0 l^{-1/m}$$

(i) $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$

Le dépouillement en contrainte des essais de traction nécessite la connaissance du diamètre des monofilaments. Celui-ci a été mesuré par interférométrie laser (cf. Figure II-2). Cette technique de mesure est basée sur la mesure de l'interfrange de la figure de diffraction à l'infini du filament. Les hypothèses de mesure sont les suivantes :

- le matériau est opaque (pas de diffraction à travers le solide),
- le diamètre du filament, D , est grand par rapport à la longueur d'onde λ de la source.



Le diamètre du filament, D , est donné par la relation :

$$D = n\lambda \times \left[1 + \left(\frac{2L}{\Delta Z} \right)^2 \right]^{1/2}$$

où n est le nombre de franges observées, $\lambda = 632,831$ nm, $L = 1127$ mm, ΔZ la distance entre les franges considérées. Le diamètre est ainsi obtenu à 10 % près.

Figure II-2 : Dispositif de mesure des diamètres des filaments par interférométrie laser

La valeur moyenne du diamètre ainsi déterminée est vérifiée par l'observation au MEB de quelques monofilaments. De même, nous avons vérifié la constance de cette valeur sur la longueur du filament.

1.2.2. Essais de traction sur fils composites

Les fils composites sont collés sur une longueur de 50 à 60 mm à l'intérieur d'une rainure usinée dans des plaquettes en aluminium (tabs). La longueur utile est fixée à 150 mm. L'allongement est déterminé à l'aide d'un extensomètre fixé sur le fil, de longueur de jauge 37 mm. Les essais sont réalisés à une vitesse de traverse de 2,16 mm/min. Cette méthode est conforme à la norme ASTM D 3552 [5].

Pour chaque série testée (i.e. une production dans des conditions expérimentales fixées), une dizaine d'essais est réalisée. Les résultats seront donnés sous forme d'une moyenne accompagnée d'un écart-type. La section du fil composite est évaluée par « pesée » de micrographies réalisées au MEB et imprimées sur papier photo. Nous pesons une surface fixée de papier photo et connaissant le grandissement auquel sont faites les micrographies, nous pouvons alors associer une masse à une surface de référence. Nous pesons ensuite la portion de la micrographie découpée représentant la section du composite, puis nous déterminons la section du fil composite par simple règle de trois. Cette section pouvait contenir des porosités qui étaient alors comptabilisées dans l'estimation de la section puisque seul le contour extérieur du fil a été découpé. La fraction volumique de fibres est, quant à elle, calculée à partir de cette section (parfois surestimée) en faisant l'hypothèse que les 12000

fibres, supposées de même diamètre ($7\text{ }\mu\text{m}$) et composant initialement la mèche, sont conservées dans le composite.



Figure II-3 : Eprouvette et extensomètre pour essais de traction sur composites

2. MATERIAUX DE L'ETUDE

2.1. Fibres de carbone ex-PAN

2.1.1. Eléments bibliographiques

De nos jours, les fibres de carbone sont majoritairement produites à partir de deux précurseurs : le polyacrylonitrile (ou PAN) et le brai-mésophase, qui sont pyrolysés après avoir été filés. **Une grande variété de fibres avec différents modules de Young et contraintes à la rupture peut donc être obtenue selon le précurseur et le procédé d'élaboration [3].**

Nous ne développerons ici que les données concernant les fibres ex-PAN, puisque seul ce type de fibres est utilisé dans notre travail. En effet, comme le montre le *Tableau I-1 du Chapitre I*, les fibres de carbone ex-PAN sont 10 à 40 fois moins chères que les fibres ex-brai. Le critère « coût » pour les matériaux de base entraîne donc le choix des fibres ex-PAN.

2.1.1.1. Elaboration

Les étapes principales, communes à tous les procédés d'élaboration des fibres de carbone sont [6] :

- la **fibrisation**, qui consiste en l'extrusion de polymère fondu ou en solution en une fibre précurseur.
- la **stabilisation** (oxydation ou stabilisation thermique), qui se fait à température relativement basse (200-450°C), habituellement sous air. Cela rend le précurseur infusible pour le procédé haute température qui suit.
- la **carbonisation**, qui se fait sous atmosphère inerte (azote en général) vers 1000-2000°C. A la fin de cette étape, la fibre contient 85 à 99% de carbone.
- la **graphitisation** (optionnelle), qui est faite sous azote ou argon à température plus élevée (2500°C). Cette étape accroît la quantité de carbone dans la fibre au-delà de 99% et communique à la fibre un très haut niveau d'orientation préférentielle.

Pour les fibres ex-PAN, le traitement de stabilisation se fait sous tension afin d'obtenir une structure de chaînes polymères rigide et thermiquement stable. Quand le traitement se fait sous air à 220°C, l'oxygène absorbé aide également à la liaison des chaînes. Lors d'un tel traitement, la fibre devient noire. **Le traitement de graphitisation peut se faire vers 2000°C, on obtient alors des fibres dites ex-PAN HS ou haute résistance (High Strength), ou vers 2500°C, les fibres obtenues sont dites ex-PAN HM ou haut module (High Modulus).**

2.1.1.2. Structure et propriétés

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1. du Chapitre I, la structure des fibres de carbone n'est pas homogène mais est un assemblage chaotique de USB parsemé de pores : c'est la texture. Les USB, ou unités structurales de base, sont faites d'une pile de couches turbostratiques. La texture est responsable des propriétés de la fibre et en particulier des propriétés mécaniques. C'est pourquoi plusieurs auteurs ont tenté d'établir un **modèle de la texture des fibres**, dont **Oberlin et Guigon** [7].

De manière générale, **pour les fibres ex-PAN, les cristallites sont orientées préférentiellement le long de l'axe des fibres. Ces fibres contiennent 16 à 18 % de pores orientés parallèlement à l'axe de la fibre.** Ces pores ont un diamètre entre 1 et 2 nm et une longueur entre 20 et 30 nm [8].

Pour les fibres ex-PAN HS, les USB sont assimilées à des feuilles de papier froissées. Moins les feuilles sont froissées, plus la texture est ouverte et plus les pores sont gros. Les volumes orientés contenant des USB approximativement orientées forment les parois de pores irréguliers, allongés parallèlement à l'axe de la fibre (cf. Figure II-4). Quand deux feuilles froissées de USB sont proches l'une de l'autre (transversalement ou longitudinalement), elles se lient à l'endroit où elles se touchent : la cohésion de la fibre est ainsi assurée.

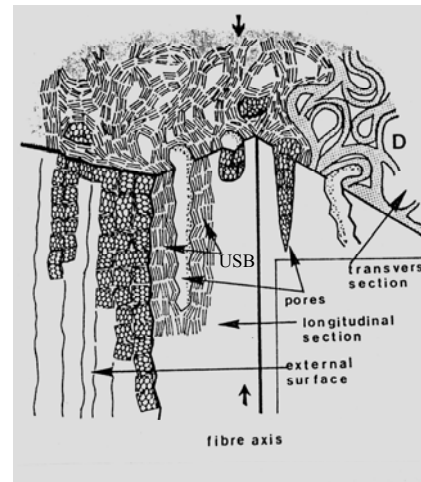


Figure II-4 : Structure des fibres ex-PAN HS selon Oberlin et Guigon [7]

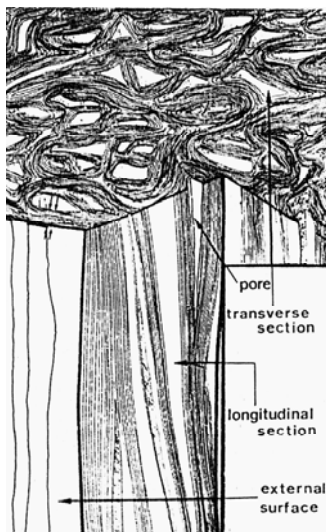


Figure II-5 : Structure des fibres ex-PAN HM selon Oberlin et Guigon [7]

Pour les fibres ex-PAN HM (cf. Figure II-5), l'assemblage irrégulier des USB s'améliore en orientation et alignement. Des sections plus fines de matériau aligné près de la surface et un rayon de courbure dans la direction transverse plus grand montrent qu'il existe un effet de peau et de cœur. Les couches sont courbées de façon uniforme et sont parallèles à l'axe de la fibre. Les pores sont toujours de forme allongée et complexe. Le modèle est toujours celui des feuilles froissées, mais les liens entre USB sont moins nombreux : la cohésion est donc moindre.

Oberlin et Guigon [7]

Les propriétés mécaniques sont liées à la texture de la fibre. **La résistance en traction**, qui n'est pas une propriété intrinsèque de la fibre, **est assurée par les liens latéraux. La contrainte à la rupture augmente quand la texture devient plus compacte**. En effet, il y a alors de plus grandes chances que deux feuilles soient en contact. Ainsi, une fibre ex-PAN HM aura une contrainte à la rupture inférieure à une fibre ex-PAN HS (cf. *Tableau II-1*).

Dans le domaine de la carbonisation, les USB sont petites ($< 10\text{\AA}$) et ordonnées à courte distance dans les feuilles froissées. Au contraire, dans le domaine de graphitisation, les USB sont plus grandes et faites de couches quasi-parfaites bien que plissées. C'est pourquoi **les fibres ex-PAN HM sont plus graphitées que les ex-PAN HS**.

2.1.2. Choix des fibres - Caractéristiques

2.1.2.1. Produits commerciaux

Dans le cadre du projet Brite-EuRam, les critères de sélection sont : la contrainte à la rupture, le module de Young, la réactivité des fibres vis-à-vis de l'aluminium liquide, le coût et la disponibilité. Ce projet étant à caractère industriel, les deux derniers critères sont primordiaux aux yeux des partenaires.

D'après la littérature rassemblée sur les fibres de carbone, il apparaît que la formation des carbures d'aluminium, Al_4C_3 , est directement liée au degré de graphitisation de la fibre puisqu'ils se forment sur les sites actifs des fibres, c'est-à-dire sur les USB situées à la surface des fibres, comme déjà décrit au *Chapitre I p.30*. Les fibres de carbone ex-PAN peuvent alors être classées selon leur réactivité vis-à-vis de l'aluminium liquide : les **ex-PAN HS sont plus réactives que ex-PAN HM**, pour lesquelles les USB se trouvent mieux orientées dans l'axe de la fibre

Nous avons ainsi sélectionné différentes fibres ex-PAN de chez Soficar-Toray. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le *Tableau II-1*.

Fabricant	Type	Nom commercial	D (μm)	d (g/cm^3)	σ_r (MPa)	E (GPa)	A_r (%)	CTE ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	Prix (Frs/kg)
SOFICAR	HS	T700S	7	1,8	4900	230	2,1	-0,38	250
TORAY	HS	T800H	5	1,81	5490	294	1,9	-0,56	1000
	HM	M40J	5	1,77	4410	377	1,2	-0,83	1000

Tableau II-1 : Données commerciales de différentes fibres de carbone [9]

Ces fibres sont commercialisées en mèches de 6000, 12000 ou 24000 filaments, ce qui est un inconvénient majeur pour l'élaboration telle que nous la concevons. En effet, a priori, plus la mèche contient de filaments, et donc est épaisse, plus le métal liquide aura des difficultés à pénétrer à cœur. De plus, **elles sont ensimées, c'est-à-dire revêtues d'une fine couche de résine époxy** (environ 1 % en masse) qui facilite leur manipulation et leur insertion dans une matrice organique.

Compte-tenu de ces données commerciales, nous pouvons dire que :

- Les T700S semblent être les plus intéressantes : bas prix et propriétés mécaniques satisfaisantes (en particulier un allongement à la rupture élevé, synonyme de manipulation plus facile).
- Les T800H sont intéressantes, mais leur coût élevé pose un problème pour une future industrialisation.
- Les M40J présentent l'intérêt d'un module élevé, c'est à dire un degré de graphitisation supérieure : leur surface est donc moins réactive que celle des T700S ou T800H.

2.1.2.2. Caractérisation

a) Microscopie électronique à balayage

Comme le montre les micrographies des *Figure II-6* à *Figure II-8*, les fibres T700S ont une section circulaire et une surface lisse, au contraire des T800H et M40J qui ont une section en forme de « cœur » et une surface striée.

Nous avons vérifié sur plusieurs filaments que les diamètres moyens donnés par le fabricant étaient corrects et que pour le second type de fibres le diamètre moyen correspondait au diamètre mesuré le plus grand.

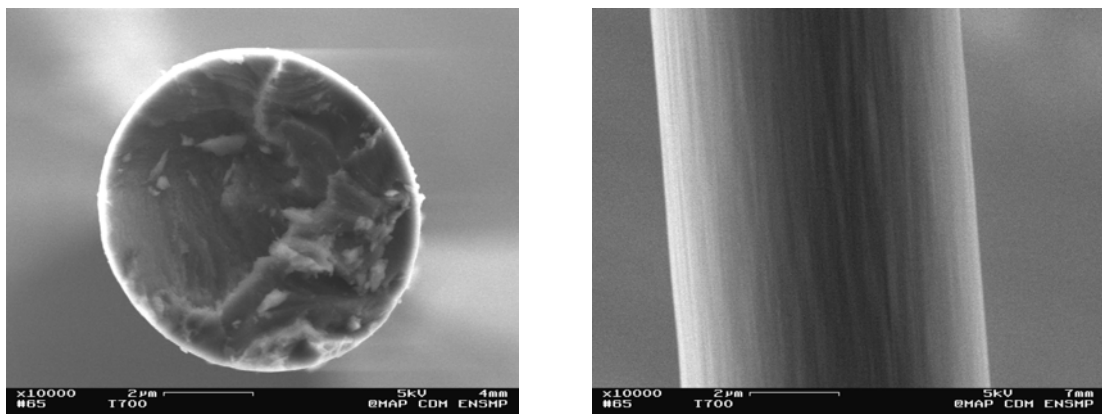


Figure II-6 : Section et surface d'une fibre T700S

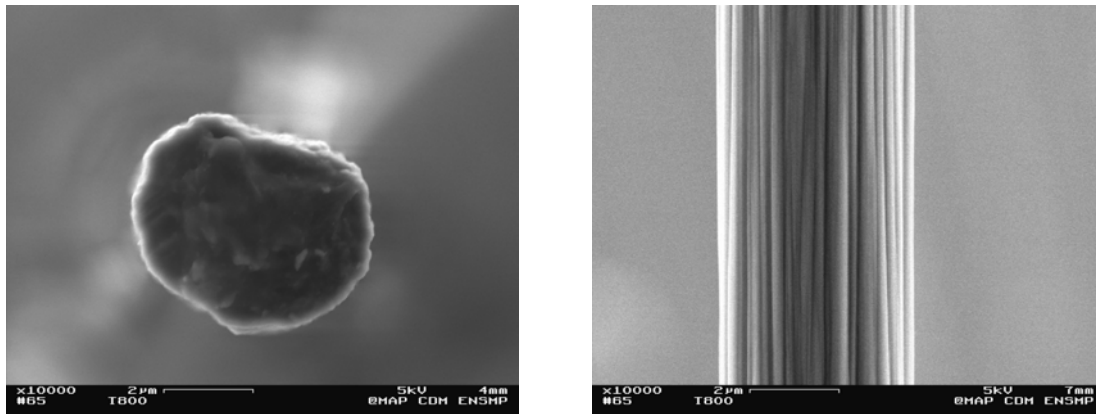


Figure II-7 : Section et surface d'une fibre T800H

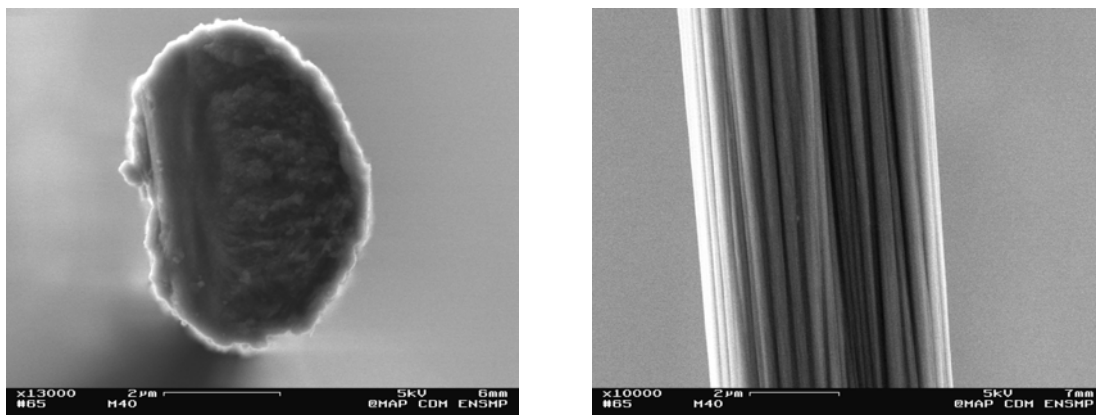


Figure II-8 : Section et surface d'une fibre M40J

b) Essais de traction sur monofilaments

Des essais de traction sur monofilaments, effectués dans les conditions décrites précédemment (*cf. paragraphe II.1.2.1.*), ont pour but de déterminer un état de référence. L'évolution de la contrainte à la rupture des fibres aux différentes étapes du procédé d'élaboration, pourra ainsi être suivie. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau II-2*.

Nous pouvons voir que les valeurs obtenues pour la contrainte à la rupture sont en dessous des données fabricant d'environ 1000 MPa. Sachant que l'erreur sur la mesure du diamètre par interférométrie laser est de 10 %, celle alors commise sur le calcul de la contrainte à la rupture est d'environ 20 %. Si par ailleurs, aucune erreur expérimentale n'est commise sur la mesure de la force, cet écart entre nos valeurs et celles du fabricant peut s'expliquer.

Nous rappelons que **le module de Weibull est représentatif de la dispersion en taille des défauts de surface** : plus la valeur de m est faible, plus les défauts sont de diverses tailles. Les défauts de surface semblent contrôler la résistance des fibres HS [4].

Références		D (μm)	σ_r (MPa)	σ_0 (MPa.m ^{1/m})	m
T700S	Fabricant	7	4900		/
	Expérimental	7,1 \pm 0,45	4120	1205	3
T800H	Fabricant	5	5490		/
	Expérimental	5,31 \pm 0,48	4103	1962	5
M40J	Fabricant	5	4410		/
	Expérimental	5,57 \pm 0,41	3393	992	3

Les valeurs expérimentales sont des valeurs moyennes obtenues à partir de 30 à 40 essais de traction pour une longueur de fibre $l = 25$ mm.

Tableau II-2 : Essais de traction sur fibres brutes de réception

2.2. Flux : K_2ZrF_6

2.2.1. Action du flux

Le terme « fluxage » est employé pour tous les additifs ou traitements à base de composés chimiques de l'aluminium liquide. Ces composés sont en général inorganiques et remplissent plusieurs fonctions : dégazage, nettoyage et éléments d'alliage. Ce terme inclus aussi le traitement par des gaz inertes ou réactifs pour éliminer les inclusions ou les impuretés gazeuses. Pour l'aluminium fondu dans un four ouvert, un flux de sels fluorés est souvent utilisé sur la surface libre du bain pour réduire la formation d'oxydes. Dans d'autres cas, les flux sont utilisés pour enlever la couche d'oxyde des parois du four et pour supprimer et/ou réduire l'oxydation.

Les flux solides sont en général à base de sels fluorés et chlorés. La plupart des flux sont constitués d'un mélange de KCl et NaCl. On trouve aussi des flux à base de $MgCl_2$ -KCl ou des sels fluorés alcalins. Ces derniers diminuent la tension superficielle entre le flux et le métal liquide et entre le flux et les oxydes (comme par exemple les sels fluorés alcalins AlF_3 ou MgF_2). Plusieurs oxydes sont solubles dans ces flux, d'où la séparation inclusion/oxyde du bain et ils contribuent de ce fait à l'amélioration du mouillage. Les flux peuvent contenir des sels fluorés tel que la cryolithe solide Na_3AlF_6 ou K_3AlF_6 , le fluorure de calcium CaF_2 et le silicofluorure de sodium Na_2SiF_6 . Mais, ils conduisent à des problèmes de contamination du bain [10].

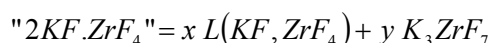
Les flux peuvent être répertoriés en quatre classes : flux couvrant, nettoyant, purifiant et de raffinage. Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire lors d'une précédente thèse [11], nous avons choisi d'utiliser le K_2ZrF_6 . Ce flux est un flux purifiant, i.e. permettant la séparation de la couche d'oxyde du bain de métal liquide. Il contient des éléments chimiques tels que Zr

capables de réagir de façon exothermique avec l'aluminium et ainsi procurer localement de la chaleur au bain, ou plus précisément à l'interface fibre/matrice, afin d'améliorer le mouillage.

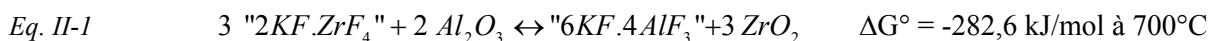
2.2.1.1. Amélioration du mouillage des fibres par l'aluminium liquide

Le mécanisme réactionnel à la base du mouillage dans le cas de notre procédé est le suivant ([12] et [13]) :

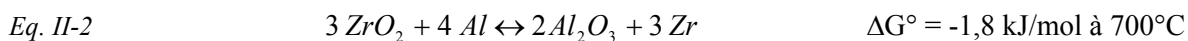
- 1) la mèche de fibre traitée au K_2ZrF_6 pénètre dans le bain d'aluminium liquide sous air et **la première réaction à avoir lieu est celle qui se produit entre les espèces fluorées et la couche d'alumine**. D'après le diagramme de phases du système binaire $KF-ZrF_4$ (cf. Figure II-9), le K_2ZrF_6 passe en partie à l'état liquide (solidus) selon une réaction péritectique à $587^\circ C$ et est donc décomposé en un mélange d'une phase liquide $L(KF, ZrF_4)$ et de K_3ZrF_7 , aux températures de nos élaborations ($\sim 700^\circ C$) :



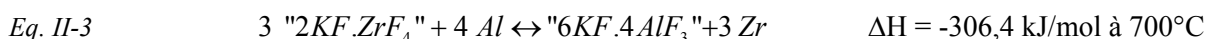
La réaction entre les espèces fluorées et l'alumine s'écrit alors :



où la notation " $6KF \cdot 4AlF_3$ " représente le mélange du liquide cryolithique, $L(KF, AlF_3)$, et de la phase solide, K_3AlF_6 , aux températures d'élaboration (cf. Figure II-10). La zircone formée par la réaction Eq. II-1 réagit de suite avec l'aluminium liquide :

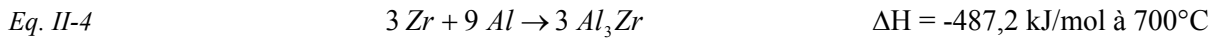


- 2) suite aux deux réactions précédentes, **la pellicule d'alumine se « disloque » à $700-800^\circ C$ et le contact entre l'aluminium liquide et les espèces fluorées du K_2ZrF_6 non consommé s'opère** selon la réaction exothermique Eq. II-3.



Le mélange de fluorures doubles, " $6KF \cdot 4AlF_3$ ", peut alors « dissoudre » totalement la pellicule d'alumine dès $520^\circ C$, comme le suggère la section verticale " $6KF \cdot 4AlF_3$ "- Al_2O_3 (cf. Figure II-12) extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque $KF-AlF_3-Al_2O_3-K_2O$ (cf. Figure II-11). Par exemple, un film d'alumine de 10 nm d'épaisseur en présence d'un dépôt de K_2ZrF_6 de quelques mg/cm^2 ($\sim 1 \text{ \%mol}$ d'alumine) forme une phase liquide cryolithique homogène et fluide aux températures d'élaboration. Cette dernière, formée à l'interface aluminium liquide/renfort, non miscible dans l'aluminium liquide et de plus faible densité, remonte en surface du bain. Ainsi, elle permet le contact direct renfort/aluminium liquide et protège la surface du bain d'aluminium liquide d'une oxydation supplémentaire (tout comme la pellicule d'alumine précédemment) **en se solidifiant en $K_3AlF_6 + 3KAlF_4 + \alpha-Al_2O_3$** .

- 3) **le zirconium libéré en solution réagit avec l'aluminium en excès** selon la réaction *Eq. II-4*. Il y a alors formation d'intermétalliques et dégagement de chaleur.



Les réactions exothermiques *Eq. II-3* et *Eq. II-4* ont lieu simultanément : il y a alors élévation locale de la température à l'interface métal liquide/renfort. La température peut atteindre localement 800°C avec des préformes prétraitées au K_2ZrF_6 et préchauffées à 650°C . **L'exothermicité des réactions *Eq. II-3* et *Eq. II-4* contribue à la diminution de l'angle de mouillage θ .**

Plusieurs mécanismes peuvent alors expliquer l'amélioration du mouillage par K_2ZrF_6 [14]. Dès la température de fusion du métal :

- la fine couche d'alumine recouvrant le métal liquide est « dissoute » par les espèces fluorées qui proviennent de la réaction entre le K_2ZrF_6 et l'aluminium liquide,
- la surface des fibres est nettoyée et/ou activée par ces espèces fluorées,
- la phase vapeur mise en jeu dans le phénomène de mouillage est avantageusement modifiée par les espèces fluorées gazeuses provenant du K_2ZrF_6 ,
- la chaleur provenant des réactions exothermiques est suffisamment élevée pour augmenter localement la température à l'interface métal liquide/renfort et ainsi diminuer l'angle de mouillage θ .

2.2.1.2. Conséquences sur le renfort [12]

L'étude de monofilaments de SiC (de diamètre $100 \mu\text{m}$ fabriqué par CVD, de la société Sigma) revêtus de K_2ZrF_6 à partir d'une solution aqueuse montre que ce **dépôt d'hexafluorure de zirconate de potassium ne modifie pas la contrainte à la rupture, σ_r , des filaments.**

Par contre, **les essais sur des filaments extraits de la matrice d'aluminium révèlent une forte diminution de σ_r .** Cette dernière est due à l'augmentation de la cinétique de croissance des carbures, car le procédé au K_2ZrF_6 :

- « dissout » la pellicule d'alumine qui agissait comme barrière de diffusion pour les fibres non-traitées,
- permet un bon contact fibre/aluminium liquide (amélioration du mouillage),
- augmente le taux de formation des carbures Al_4C_3 (conduisant à une augmentation de la température de l'interface).

La diminution de σ_r apparaît donc liée à l'activation de la cinétique de croissance de Al_4C_3 , qui est due à un nettoyage de l'interface et à une augmentation locale de température à l'interface matrice/renfort et non au traitement de K_2ZrF_6 lui-même.

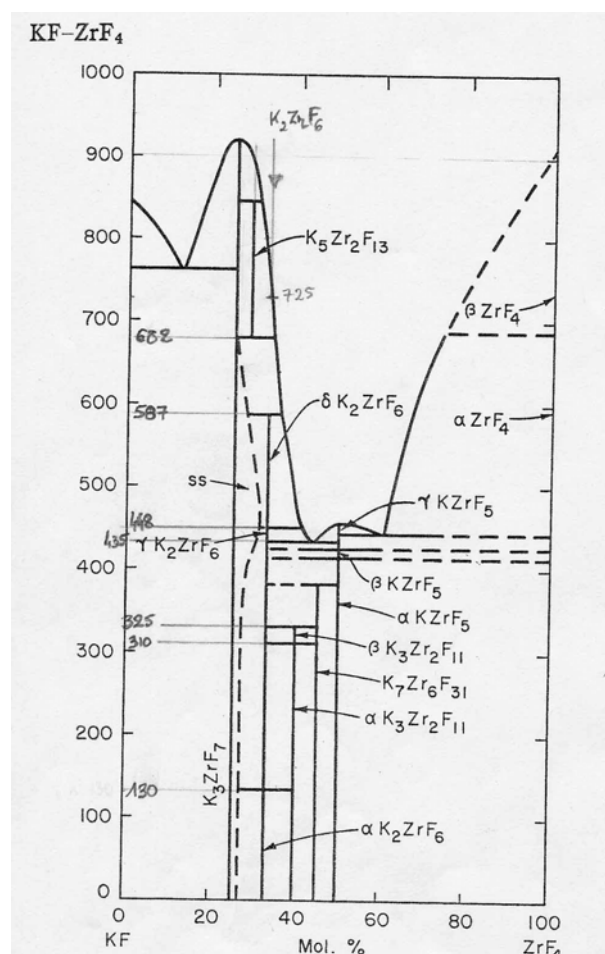


FIG. 1466.—System KF-ZrF₄.

A. V. Novoselova, Yu. M. Korenev, and Yu. P. Simanov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 139 [4] 893 (1961). See also C. J. Barton, H. Insley, R. E. Metcalf, R. E. Thoma, and W. R. Grimes, Oak Ridge National Laboratory, Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials, R. E. Thoma, ed., ORNL-2548 (1959).

Figure II-9 : Diagramme de phases KF-ZrF₄ [15]

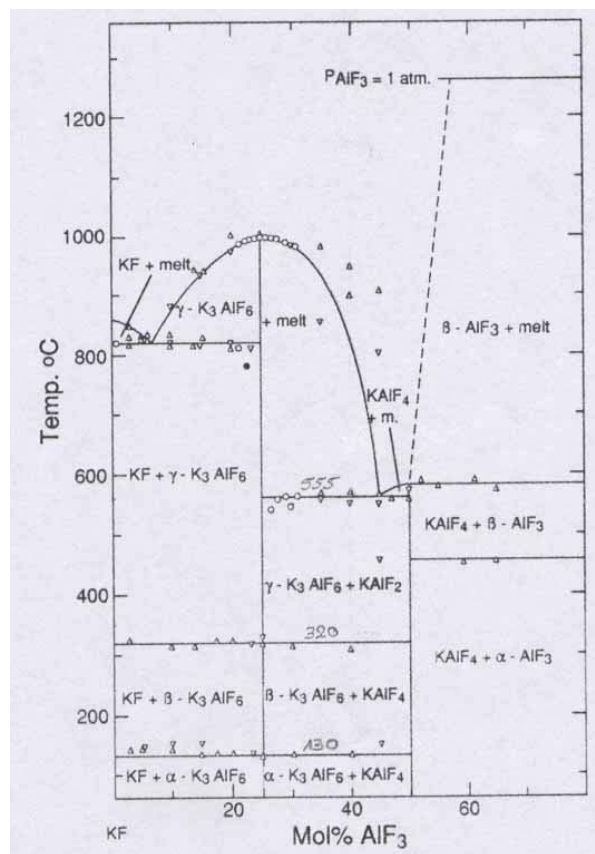


Figure II-10 : Diagramme de phases KF-AlF₃ [16]

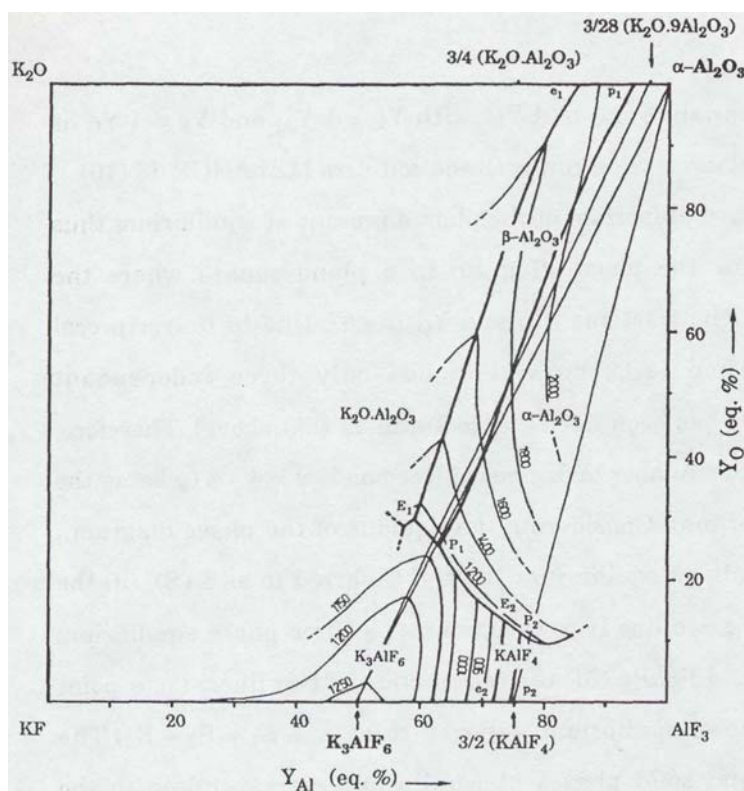


Figure II-11 : Diagramme de phases du système ternaire réciproque KF-AlF₃-Al₂O₃-K₂O [13]

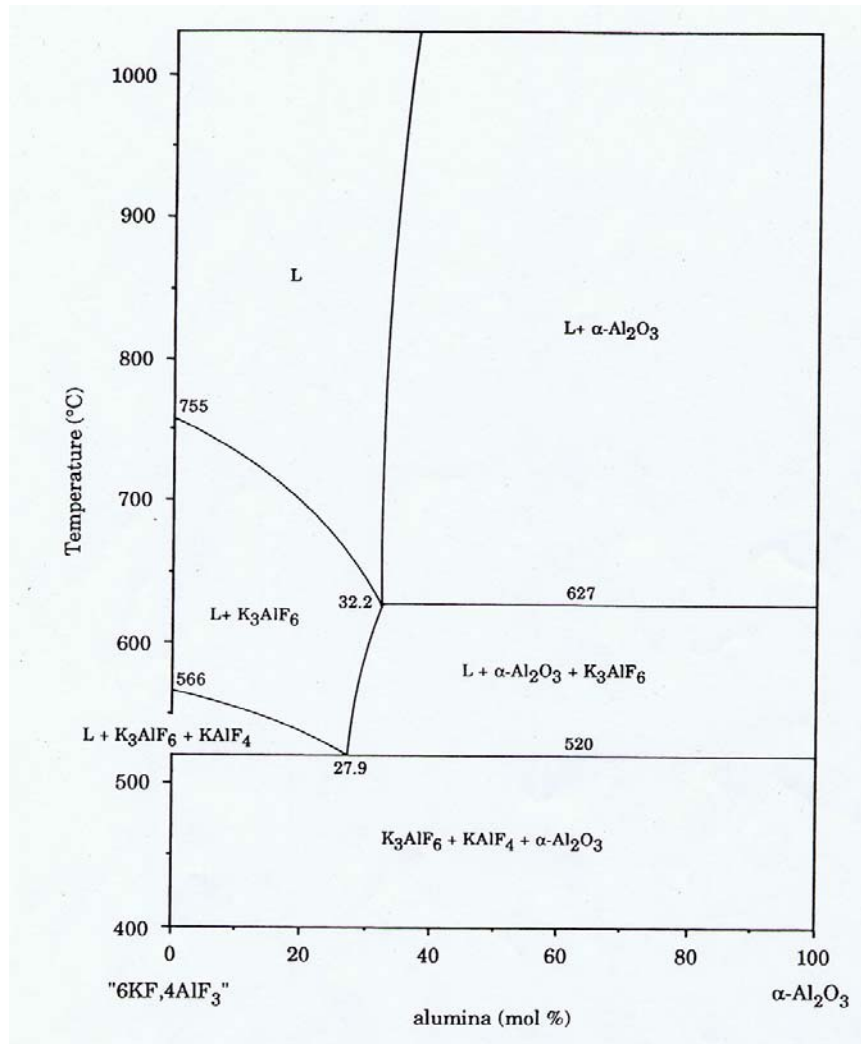


Figure II-12 : Section verticale " $6\text{KF} \cdot 4\text{AlF}_3$ " - Al_2O_3 extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ [13]

2.2.2. Flux choisi - Caractéristiques

2.2.2.1. Produit commercial

Nous nous sommes procurés le sel de K_2ZrF_6 auprès de la société Alpha Aesar. Sa température de fusion est donnée à 840°C et sa solubilité dans l'eau vaut : 15 g/l à 20°C et 250 g/l à 95°C (données commerciales).

Les différents lots reçus ont été analysés par diffraction de rayons X. Il a ainsi été montré que tous les lots n'étaient pas constitués de K_2ZrF_6 pur, mais que certains contenaient une autre espèce du diagramme de phases $\text{KF}-\text{ZrF}_4$ identifiée comme du K_3ZrF_7 de structure cristalline cubique à faces centrées (cf. Figure II-13). Remarquons que la présence de K_3ZrF_7 en DRX se repère plus facilement aux faibles angles de diffraction. Entre $2\theta = 15^\circ$ et $2\theta = 55^\circ$, les pics de diffraction caractéristiques du K_3ZrF_7 sont très intenses et se démarquent de ceux correspondants au K_2ZrF_6 .

La présence de K_3ZrF_7 , peut être liée à la méthode de fabrication. Le K_2ZrF_6 provient de la décomposition du minerai de zirconium. Ce dernier est broyé et chauffé avec des fluorures (acide fluorhydrique, fluorure acide de potassium, fluorure double de fer et de potassium). Les fluorozirconates ainsi obtenus sont dissous dans de l'eau chaude légèrement acide. Le K_2ZrF_6 se cristallise par refroidissement de la solution. Le K_3ZrF_7 peut apparaître dans la solution s'il y a un excès de HF lors de cette préparation [17].

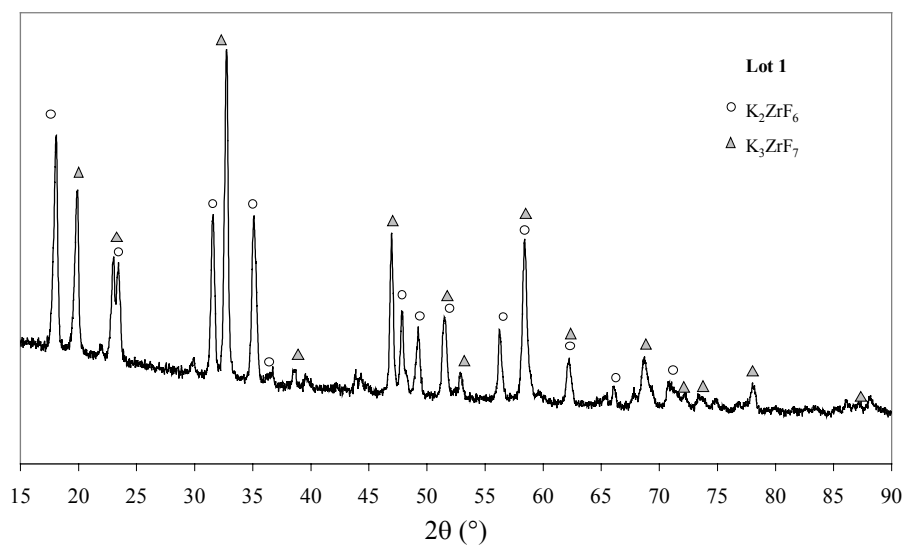


Figure II-13 : Diagramme de diffraction du K_2ZrF_6 lot 1

Fort de cette observation, nous avons quantifié les lots impurs que nous avons reçus, grâce au programme de quantification DQUANT du logiciel DIFFRAC^{plus} de chez Bruker (cf. Annexe 4). La composition des différents lots utilisés dans cette étude se trouve dans le Tableau II-3.

Référence	N° lot commercial	Composition (% en masse de K_2ZrF_6)
Lot 1	L15I20	50
Lot 2	4315364	100
Lot 3	84008	100

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif de la composition des différents lots utilisés au cours de l'étude

Afin d'étudier l'influence de la teneur du flux en K_3ZrF_7 sur la mouillabilité du système C/Al, cette espèce a été synthétisée au laboratoire, étant donné qu'elle n'est pas commercialisée. Pour cela, nous avons dissous dans de l'eau distillée à 95°C (solubilité du K_2ZrF_6 à cette température supérieure à la solubilité à l'ambiante) un mélange équimolaire de K_2ZrF_6 et de KF (750 g de K_2ZrF_6 et 154 g de KF dans 9 l d'eau, soit 2,65 mol pour chacun des deux sels), puis nous avons évaporé l'eau à 80°C. Le produit ainsi obtenu a été identifié comme étant du K_3ZrF_7 pur par

diffraction de rayons X (cf. Figure II-14). Aussi, cela suggère l'existence d'une solubilité congruente du composé K_3ZrF_7 (cf. Figure II-15).

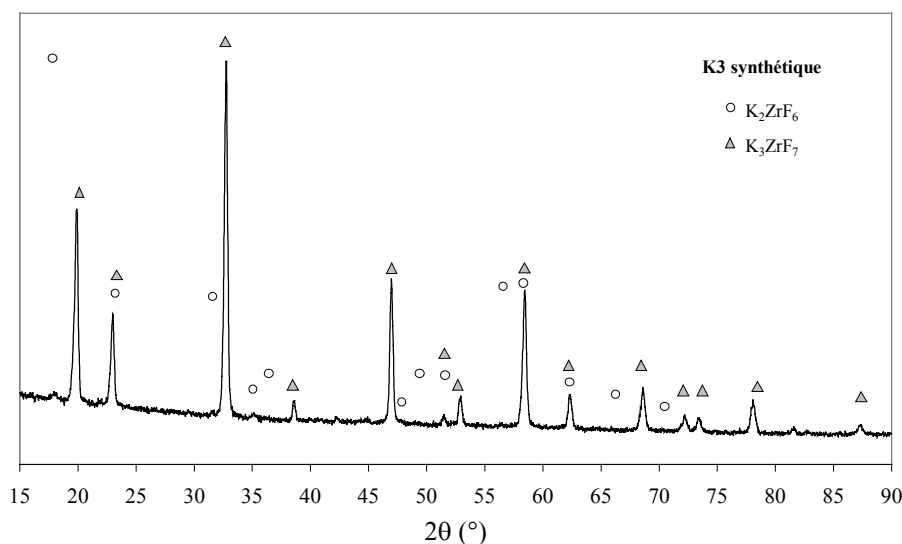


Figure II-14 : Diagramme de diffraction du K_3ZrF_7 synthétique

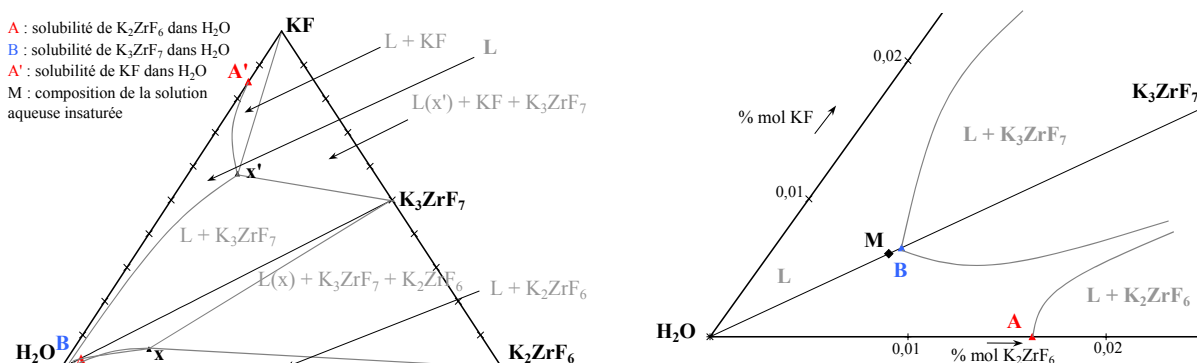


Figure II-15 : Diagramme de phases hypothétique $KF-K_2ZrF_6-H_2O$ (la position du point A n'est pas connue et celle du point B est expliquée au Chapitre IV)

2.2.2.2. Caractérisation

a) Microscopie électronique à balayage

Sur les micrographies de la Figure II-16, nous constatons que la taille des cristallites des flux est très variable : de petites plaquettes inférieures au micron à des parallélépipèdes supérieurs à 100 μm en longueur.

En moyennant les résultats de plusieurs analyses (EDS) réalisées sur le lot 3, nous obtenons les pourcentages atomiques suivants : 62 % at pour le fluor, 16 % at pour le zirconium, 22 % at pour le potassium. On retrouve assez bien les proportions atomiques du K_2ZrF_6 et en particulier sa teneur en

potassium. Toutefois, rappelons que ces analyses chimiques par EDS de composés fluorés sont délicates en raison de la tendance du fluor à migrer sous le faisceau électronique.

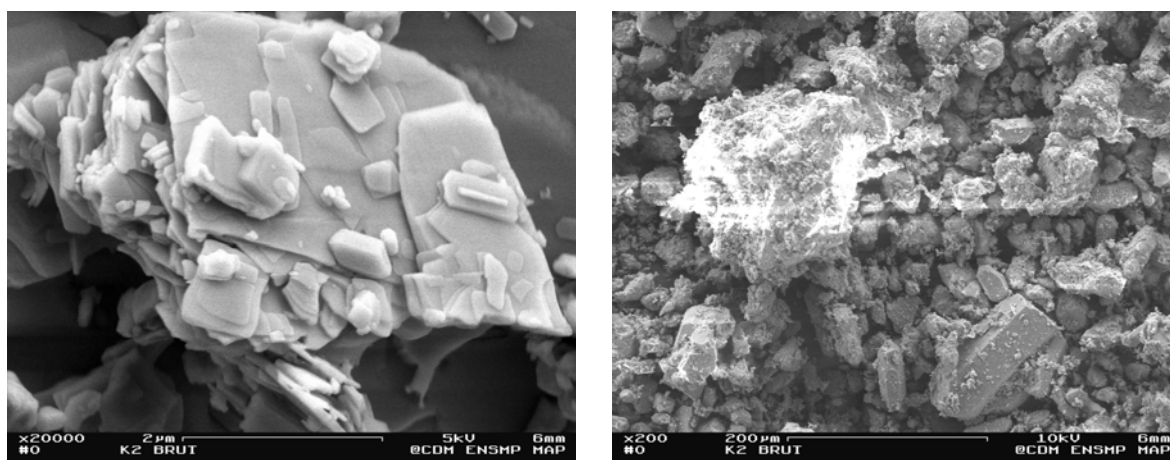


Figure II-16 : Micrographies des cristallites de K_2ZrF_6 lot 3

b) Diffraction de rayons X

Sur le diagramme de diffraction d'un lot de K_2ZrF_6 pur (lot 3), deux formes cristallines sont présentes : la forme orthorhombique (γ) et la forme monoclinique (α) (cf. Figure II-17). Nous avons également reporté les raies les plus intenses de certains composés du diagramme de phases $KF-ZrF_4$: $KZrF_5$ (triclinique) et $K_3Zr_2F_{11}$. Il apparaît alors clairement que nous sommes en présence de K_2ZrF_6 pur.

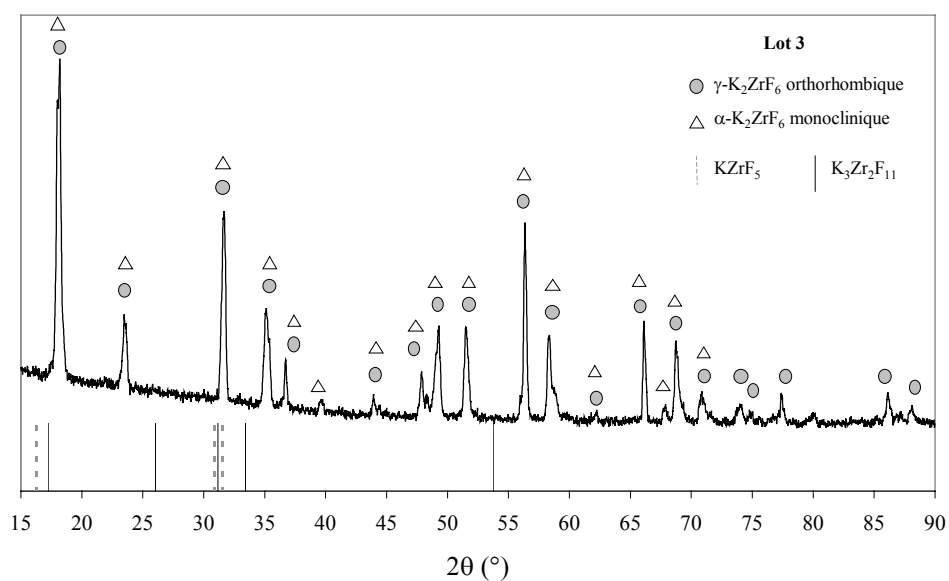


Figure II-17 : Diagramme de diffraction du K_2ZrF_6 lot 3

Ces deux structures sont identifiées dans la littérature. D'après le Traité de Chimie Minérale de Pascal, le K_2ZrF_6 a une structure orthorhombique à l'ambiante [17]. D'après Saalfeld, le K_2ZrF_6 cristallise à basse température avec une structure monoclinique et une transition de la structure monoclinique à orthorhombique a lieu de façon graduelle et réversible lorsqu'on chauffe au-delà de 215°C [18].

c) Analyse thermique différentielle

- Identification des transformations

La Figure II-18 montre l'excellente reproductibilité des deux analyses thermiques différentielles menées de 20 à 800°C sous air synthétique à 10°C/min sur des échantillons de K_2ZrF_6 lot 3 l'un non compacté, l'autre compacté à 500 kg (soit 700 MPa) de masse ~110 mg. Nous observons, tout d'abord, trois grands pics endothermiques dont les températures au sommet sont respectivement égales à 258, 305 et 453°C. Or, dans ce domaine de températures, le diagramme de phases du système binaire KF-ZrF₄ (cf. Figure II-9) n'indique que deux réactions invariantes, l'une à 130°C et l'autre à 448°C, correspondant aux transformations allotropiques $\alpha \leftrightarrow \gamma$ et $\gamma \leftrightarrow \delta$ et ce avant qu'apparaisse la réaction péritectique, $\delta\text{-}K_2ZrF_6 \rightarrow \text{liquide} + K_3ZrF_7$, à 587°C. Les pics endothermiques à 258°C et 305°C pourraient être attribués à des transformations allotropiques non encore mentionnées du K_2ZrF_6 . En effet, aucune autre réaction ne semble possible puisque d'une part, pour ce domaine de températures, la poudre reste en phase solide (cf. Figure II-23) et que d'autre part, l'étude en DRX (cf. Figure II-17) montre qu'aucune autre phase fluorée n'est présente autre que le K_2ZrF_6 .

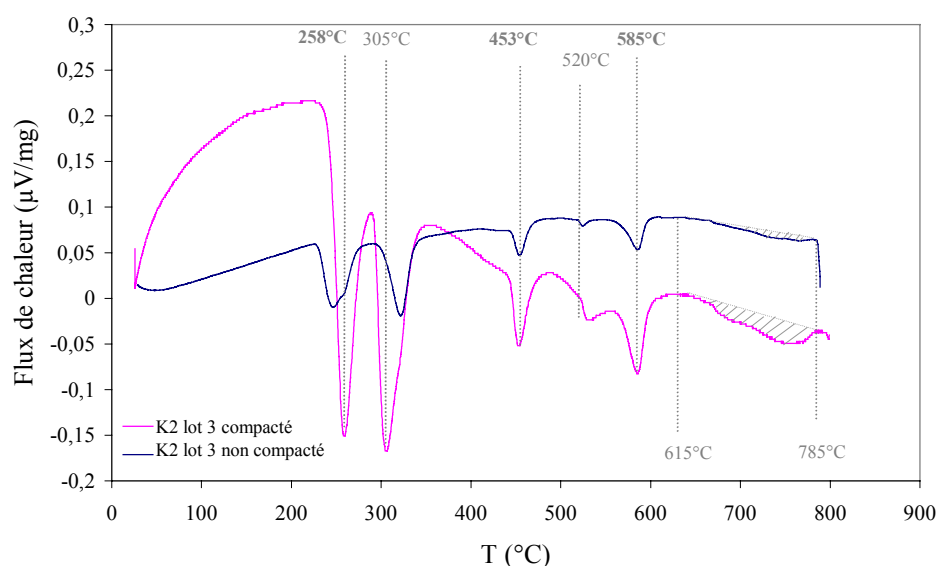


Figure II-18 : Analyses thermiques différentielles du K_2ZrF_6 lot 3 de 20 à 800°C à 10°C/min sous air synthétique (chauffe uniquement)

Au-delà de la transformation péritectique à 585°C, il semble qu'il y ait un pic endothermique « étalé » sur une large gamme de températures (début du pic à 615°C et fin du pic à 785°C), repéré par le

domaine hachuré (cf. Figure II-18). Ce pic représente vraisemblablement le passage progressif du système à l'état complètement liquide. In fine, le liquidus du K_2ZrF_6 lot 3 se situe aux alentours de 785°C (alors que le fournisseur indique une valeur de 840°C). Le solidus est, quant à lui, plus discutable. En effet, alors que le diagramme de phases KF-ZrF₄ le situe vers 587°C (réaction péritectique), l'expérience indique la présence d'un petit pic dès 520°C qui marquerait l'apparition de la première goutte de liquide. Cette réaction étant absente du diagramme de phases KF-ZrF₄, on peut logiquement supposer qu'il s'agit d'une petite phase liquide cryolithique provenant de la réaction avec le creuset en alumine (cf. Figure II-19). Aussi, cela suggère que le K_2ZrF_6 pur peut réagir avec l'alumine à des températures aussi faibles que 500°C.

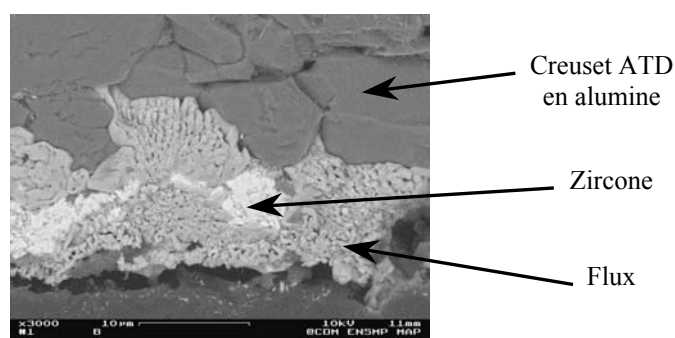


Figure II-19 : Micrographie de l'interface creuset alumine/K2 lot 3 après un cycle ATD de 20 à 650°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

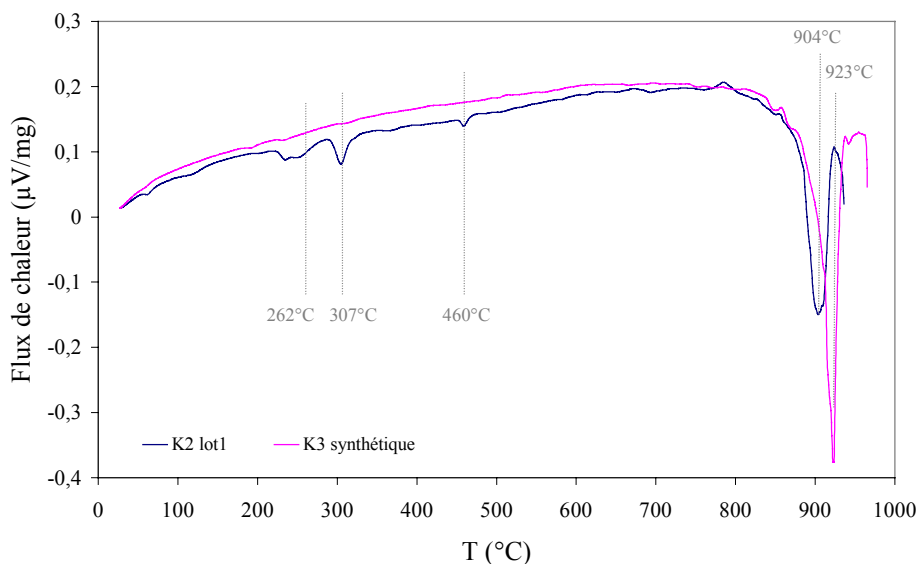


Figure II-20 : Analyses thermiques différentielles du K_2ZrF_6 lot 1 et du K_3ZrF_7 synthétique de 20 à 950°C à 10°C/min sous air synthétique (chauffe uniquement)

Sur la Figure II-20 sont regroupées les analyses thermiques différentielles du K_2ZrF_6 lot 1 et du K_3ZrF_7 pur synthétisé au laboratoire. Chacune de ces deux poudres de masse 116 mg sont non compactées (seulement tassées) et sont portées au-delà de 900°C sous air synthétique à 10°C/min. En ce qui concerne le K_2ZrF_6 lot 1 (qui est en fait un mélange équimassique de K_2ZrF_6 et K_3ZrF_7), on

retrouve les trois réactions endothermiques à respectivement 262, 307 et 460°C avec cependant des intensités bien plus faibles en raison d'une moins grande quantité de K_2ZrF_6 . Ces réactions endothermiques sont suivies de la **fusion complète du mélange passée la température de 900°C**. On peut s'interroger sur le fait que pour ce lot 1 de K_2ZrF_6 , la réaction péritectique $\delta-K_2ZrF_6 \rightarrow \text{liquide} + K_3ZrF_7$, à 587°C n'est ici pas observée alors que son intensité est loin d'être négligeable dans le cas du K_2ZrF_6 lot 3 (cf. Figure II-18). Pour le K_3ZrF_7 pur (cf. Figure II-20), seule la fusion congruente du composé fluoré est observée et intervient un peu au-delà de 900°C, en accord avec le diagramme de phases KF-ZrF₄.

- Influence de l'atmosphère

Ayant remarqué à maintes reprises un gonflement des flux sous air humide à l'ambiante, il est alors intéressant d'étudier l'influence de l'atmosphère (air sec et air humide) sur les différents pics endothermiques identifiées au chauffage. Aussi, un échantillon de K_2ZrF_6 lot 3 de masse 123 mg a subi quatre cycles successifs numérotés de 1 à 4 sous air sec synthétique sans qu'après chaque cycle l'enceinte soit réouverte. Les deux premiers cycles sont menés jusqu'à 500°C et les deux derniers jusqu'à 580°C, soient à des températures inférieures ou tout juste voisines du solidus. Au terme de ces quatre cycles, l'enceinte de l'analyseur thermique est réouverte, permettant à l'échantillon d'être de nouveau au contact de l'atmosphère ambiante, i.e. d'un air « humide ». Puis, un dernier cycle (cycle 5) sous air sec synthétique est imposé au même échantillon à une température de 650°C supérieure à celle du solidus. Les Figure II-21 et Figure II-22 montrent les ATD de ces cinq cycles, respectivement à la chauffe et au refroidissement.

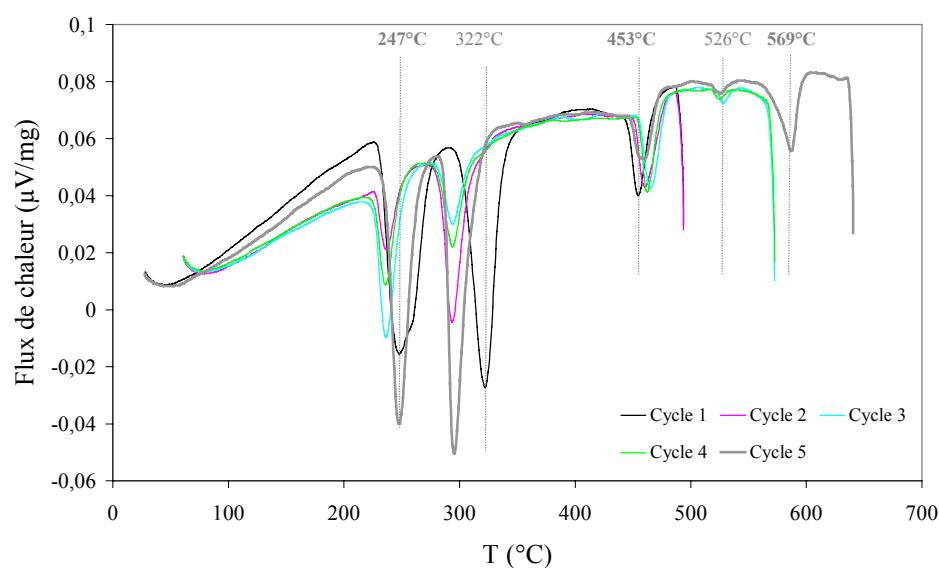


Figure II-21 : Analyses thermiques différentielles du K_2ZrF_6 lot 3 de 20 à 500°C (2 fois) et de 20 à 580°C (2 fois) à 10°C/min sous air synthétique, puis de 20 à 650°C (1 fois) à 10°C/min sous air synthétique après une exposition de l'échantillon à l'atmosphère ambiante au terme du 4^{ème} cycle (chauffe uniquement)

Au chauffage, les deux premiers pics endothermiques à 247 et 322°C semblent très sensibles à l'atmosphère (humidité de l'air). En effet, au deuxième cycle, ils diminuent à la fois en température et en intensité. Toutefois, lors des cycles suivants, ces pics endothermiques ont lieu à la même température mais en revanche leur intensité ne cesse de varier. Par contre, lors du cycle 5, pour lequel l'échantillon a été remis au contact de l'air ambiant, le premier des deux pics retrouve sa position du cycle 1 (soit 247°C) et l'intensité des deux pics est plus élevée que lors des cycles précédents. Pour les trois pics endothermiques suivants, l'un à 453°C (transformation allotropique $\gamma \leftrightarrow \delta$), l'autre à 526°C (faible formation de liquide cryolithique) et le dernier à 569°C (réaction péritectique), leurs températures ne changent pas au cours des cycles successifs. Il s'agit de réactions invariantes.

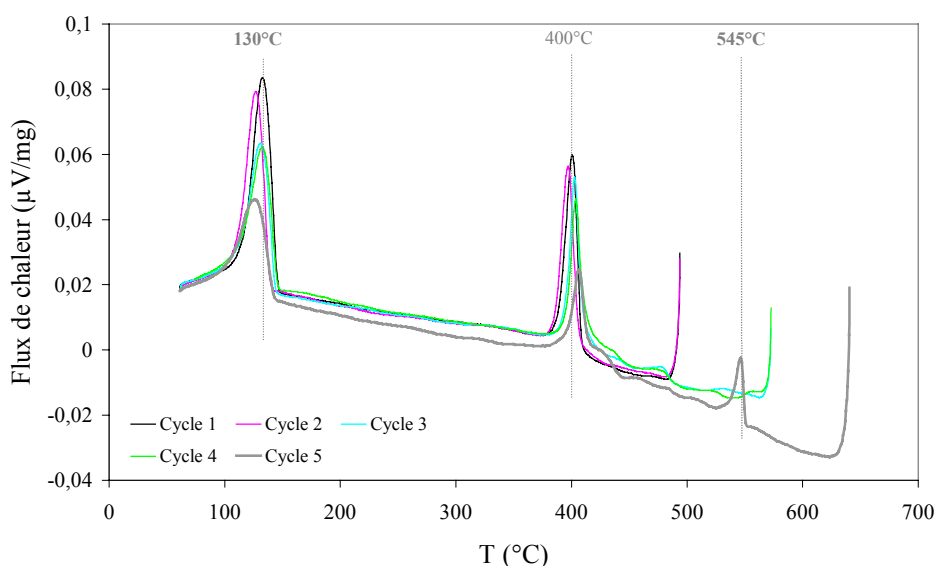


Figure II-22 : Analyses thermiques différentielles du K_2ZrF_6 lot 3 de 20 à 500°C (2 fois) et de 20 à 580°C (2 fois) à 10°C/min sous air synthétique, puis de 20 à 650°C (1 fois) à 10°C/min sous air synthétique après une exposition de l'échantillon à l'atmosphère ambiante au terme du 4^{ème} cycle (refroidissement uniquement)

Au refroidissement, où l'échantillon est sous air « sec » pour tous les cycles, seuls trois pics exothermiques sont observés : 130°C (transformation allotropique $\gamma \leftrightarrow \alpha$), 400°C (transformation allotropique $\delta \leftrightarrow \gamma$) et 545°C (réaction péritectique, $liquide + K_3ZrF_7 \rightarrow \delta-K_2ZrF_6$). On retrouve donc bien, au refroidissement et sous air sec, les réactions indiquées par le diagramme de phases KF-ZrF₄.

Il est également à noter qu'à la chauffe lors des cycles 1 et 5, i.e. après que l'échantillon ait séjourné quelque peu à l'air ambiant, une faible perte en masse (~ 0,2 %) est observée autour de 230-250°C. Cette constatation - ajoutée à la dépendance des deux premiers pics endothermiques à l'humidité de l'atmosphère et à l'aspect des creusets ATD (cf. Figure II-23) - semble indiquer que le **K_2ZrF_6 lot 3 est hygroscopique**. Aussi, cela pourrait également expliquer que le diagramme de phases KF-ZrF₄ ne signale pas de transformations allotropiques à ces températures. Les auteurs soviétiques, à l'origine de

ce diagramme de phases, devaient se trouver dans des conditions expérimentales telles que ces pics n'étaient pas observés. Une seconde perte en masse plus importante que la première intervient à la chauffe à partir de 500°C au voisinage du solidus. Il pourrait s'agir d'une évaporation de fluor, suggérant qu'il conviendrait de réaliser les ATD de flux en creusets scellés. Le **K₃ZrF₇ pur synthétique** n'accuse pas la perte en masse vers 230-250°C, il **n'est donc pas a priori hygroscopique**. Par contre, le **K₂ZrF₆ lot 1**, mélange équimassique de K₂ZrF₆ lot 3 et K₃ZrF₇ pur synthétique, **est lui hygroscopique** car il présente à la chauffe une perte de masse.

Dans leurs travaux sur le K₂TiF₆ [19], Prasad & al. ont souligné le peu de littérature sur les sels utilisés pour l'affinage de l'aluminium et ses alliages. Ils ont montré que ce sel, proche du K₂ZrF₆, était hygroscopique en corrélant des essais d'ATD, d'ATG, de calorimétrie différentielle (DSC) et de spectroscopie infrarouge. Tout comme dans notre cas, ils observent une première perte de masse vers 375°C (premier pic endothermique caractéristique du K₂TiF₆) et une seconde, plus importante, à partir de 500°C qui est attribuée au début de l'évaporation du fluor. Ces auteurs notent également qu'en présence de vapeur d'eau, le K₂TiF₆ peut former un oxyfluorure de titane (K₃TiOF₅) lorsqu'il est chauffé au-delà de 465°C et que cette quantité d'oxyde est d'autant plus importante que le sel est porté à haute température. La formation d'oxyfluorure aux dépens du K₂TiF₆ devient totale à 800°C. Des résultats de diffraction de rayons X indiquent enfin que, dans le domaine de température étudié (de 20°C à 800°C), sous une atmosphère d'argon, le flux K₂TiF₆ ne se dissocie pas en KF et TiF₄. Cette étude fort intéressante des chercheurs indiens laisse présager qu'il va falloir dorénavant tenir compte du taux d'hygrométrie lors des élaborations et du risque de formation d'oxyfluorure lors d'une exposition sous air à haute température du flux. En effet, on peut s'interroger sur la réactivité d'un tel oxyde avec l'aluminium comparée à celle du fluorure.

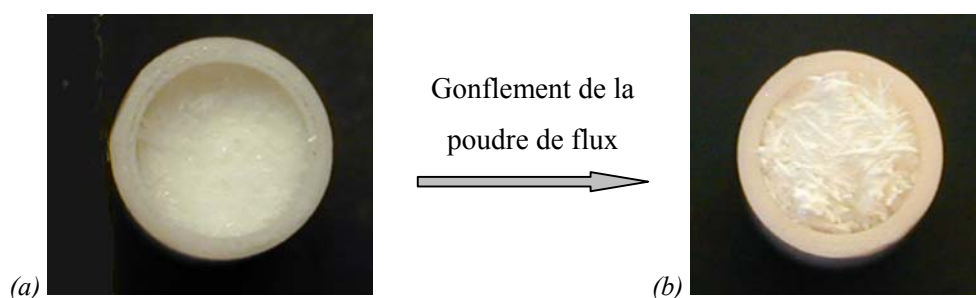


Figure II-23 : Creusets ATD contenant la poudre de K₂ZrF₆ lot 3 à l'ambiante avant ATD (a) et après un cycle de 20 à 500°C à 10°C/min sous air synthétique et réexposition à l'air ambiant (b)

2.3. Matrice d'aluminium

L'aluminium fourni aux différents partenaires élaborateurs du projet, est un aluminium de pureté industrielle (99,7 % en masse) de grade européen, encore nommé A7 (principales impuretés Si, Fe, Mg). Le choix s'est porté sur un aluminium relativement pur pour limiter la

proportion d'impuretés et d'intermétalliques reprécipitant lors de la solidification du métal en fin d'élaboration, c'est-à-dire pour assurer une meilleure conductivité électrique. De plus, un aluminium de pureté industrielle est moins coûteux qu'un aluminium de haute pureté, ce qui est un pré-requis pour la future industrialisation puisque la limitation du coût de production passe par un nombre limité d'étapes dans le procédé et l'utilisation de matériaux de base peu coûteux.

Dans les paragraphes suivants sont présentées les principales propriétés de l'aluminium pur, intéressantes dans le cadre de cette étude [20]. Il faut savoir que l'élaboration des fils composites se fait en phase liquide (i.e. température de l'aluminium de l'ordre de 700°C) et que les câbles conducteurs d'électricité ont une température maximale d'utilisation de l'ordre de 120°C.

2.3.1. Propriétés physiques [20]

Pour un niveau de pureté entre 99,65 et 99,99 % en masse, **la masse volumique vaut 2,7 g/cm³ à 20°C**. Elle est fortement influencée par la température (à 660°C, 2,55 g/cm³ à l'état solide et 2,37 g/cm³ à l'état liquide) mais faiblement par les éléments d'alliages en dehors du lithium (2,76 g/cm³ pour 4,8 % en masse de zirconium). Aussi, le retrait à la solidification de l'aluminium peut se monter à 6,5 % [21].

Le coefficient de dilatation thermique vaut 23.10⁻⁶ K⁻¹ à 20°C. Il augmente avec la température (24,9.10⁻⁶ K⁻¹ à 127°C).

La température de fusion se situe entre 647 et 657°C pour une pureté supérieure à 99,5 % en masse, et vaut 660°C pour un aluminium pur à 99,996 %.

La résistivité électrique vaut 2,65.10⁻⁸ Ω.m pour un aluminium à 99,996 % en masse à température ambiante. Les éléments d'addition qui entrent en solution solide ont un effet relativement varié. Le lithium, le titane ou le chrome ont, par exemple, une influence importante puisque la résistivité peut être multipliée par 1,5 pour des teneurs en élément d'alliage d'environ 0,2 % en masse. Le zirconium augmente la résistivité jusqu'à 2,95.10⁻⁸ Ω.m pour une teneur d'environ 0,3 % en masse. La résistivité diminue avec la température.

Température (°C)	Viscosité (10 ⁻³ Pa.s)
660	1,235
700	1,15
718	1,250
768	1,175

Tableau II-4 : Viscosité de l'aluminium liquide de pureté 99,99 % au-delà de sa température de fusion

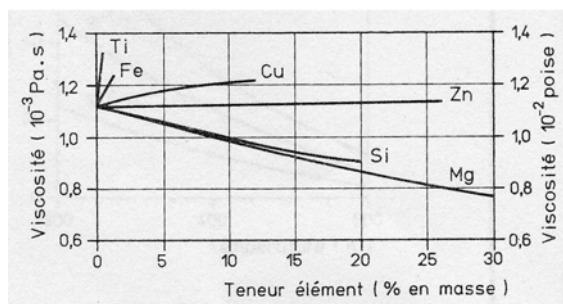


Figure II-24 : Influence des éléments d'addition sur la viscosité de l'aluminium à 700°C

La viscosité à l'état liquide est fonction de la température. Le *Tableau II-4* présente quelques valeurs pour l'aluminium à 99,99 % en masse. De plus, les éléments d'addition ont une influence sur ces valeurs comme le montre la *Figure II-24*.

2.3.2. Propriétés mécaniques

Le module d'élasticité, ou **module de Young**, augmente en fonction des éléments d'addition ou des impuretés, aussi la valeur admise pour l'aluminium de pureté « commerciale » est de **69 GPa**.

Les propriétés en traction dépendent du niveau de pureté et de la température. Lorsque la pureté diminue, la dureté, la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent, par contre la ductilité et l'allongement diminuent (*cf. Tableau II-5*). Toutes les caractéristiques mécaniques augmentent lorsque la température diminue à partir de l'ambiante. Par contre, une augmentation de la température entraîne une diminution de la contrainte à la rupture mais une augmentation de l'allongement à la rupture.

Pureté de l'aluminium	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture
99,99% en masse	50	65 %
99,8 % en masse	75	55 %
99,5 % en masse	90	45 %

Tableau II-5 : Valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du niveau de pureté

3. PROCÉDE D'ELABORATION

La conception du procédé développé pour cette étude est en grande partie fondée sur les résultats obtenus au laboratoire lors d'une précédente thèse sur l'élaboration de fils composites par activation chimique du mouillage. Ainsi, dans cette partie, un premier paragraphe sera consacré à l'exposé de ces premiers résultats. Puis, dans un second paragraphe, le procédé actuel sera détaillé et les options choisies qui diffèrent de celles prises par S.Pelletier seront énumérées.

3.1. Résultats préliminaires

3.1.1. Matériaux et procédé

Les résultats qui nous ont guidés dans notre démarche sont les résultats de Pelletier [11]. Les matériaux utilisés dans cette étude étaient :

- des fibres de carbone Soficar T300, commercialisées en mèche de 3000 filaments, ayant une contrainte à la rupture de 3150 MPa et un module de Young de 230 GPa (*cf. Tableau I-1*),
- des alliages aluminium-silicium ou de l'aluminium de pureté industrielle (moins de 0,5 ou 0,3 % en masse d'impuretés).

Le sel fluoré, K_2ZrF_6 , avait été choisi dans le but d'améliorer la mouillabilité. Comme nous l'avons vu, les réactions exothermiques ayant lieu entre le sel et le bain provoquent le mouillage, mais aussi la formation de carbures d'aluminium. C'est pourquoi le choix de S.Pelletier s'est tout naturellement porté sur le revêtement des fibres par des carbures (SiC, TiC ou B_4C), ces carbures pouvant également contribuer à l'amélioration du mouillage. Ce dépôt d'épaisseur 50 nm est réalisé par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition), procédé continu et peu coûteux.

Pour cette première approche de l'élaboration à l'aide d'un flux, un procédé semi-continu avait été développé. Le traitement au flux y est discontinu, c'est à dire qu'une certaine longueur de fibres de carbone est trempée dans une solution aqueuse de K_2ZrF_6 à 95°C pendant deux minutes, puis séchée dans une étuve à 100°C pendant une heure sous air. Après enroulement de ces fibres (longueur de quelques dizaine de mètres) sur une bobine, l'étape d'infiltration se faisait en continu et sous une légère surpression d'argon (*cf. Figure II-25*).

Les paramètres du procédé étaient : la température du bain (entre 600°C et 800°C) et la vitesse de défilement (entre 0,15 m/min et 5,40 m/min, soit un temps de contact fibre/aluminium liquide compris entre 90 s et 5 s).

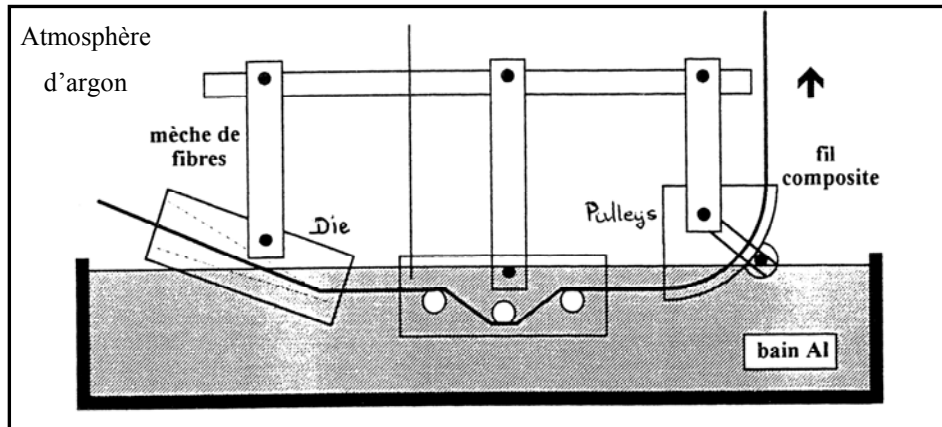


Figure II-25 : Schéma du dispositif d'infiltration semi-continu sous atmosphère contrôlée

3.1.2. Résultats

3.1.2.1. Traitement au flux - Infiltration

Il avait été prouvé que **les irrégularités et le relief de la surface des fibres revêtues**, et non la nature chimique du dépôt, **améliorent la germination des cristaux de flux**. Ainsi, les cristaux de K_2ZrF_6 sont plus nombreux sur une surface rugueuse que sur une surface lisse. Des infiltrations à petite échelle ont montré que **le traitement au K_2ZrF_6 est nécessaire** mais pas suffisant pour permettre l'infiltration : les fibres revêtues de B_4C ne sont pas infiltrées et celles revêtues de SiC nécessitent une plus grande quantité de cristaux de K_2ZrF_6 que celles revêtues de TiC. C'est pourquoi l'étude s'était alors concentrée sur les fibres revêtues de TiC.

Le mécanisme d'infiltration pour les fibres revêtues de TiC est le suivant : le traitement au K_2ZrF_6 permet la dissolution de la couche d'alumine sur le bain et le contact intime entre TiC et Al liquide. Puis, l'augmentation de la température locale, liée à la formation de réactions exothermiques, contribue à la diminution de la tension de surface γ_{LV} et de ce fait à celle de l'angle de mouillage et, favorisant l'étalement de l'aluminium et son insertion dans la mèche. **La quantité minimale de K_2ZrF_6 nécessaire à l'infiltration dépend de la surface des fibres revêtues (composition du dépôt, structure, rugosité).**

3.1.2.2. Dégradation des fibres revêtues

Malgré la présence du revêtement protecteur de TiC, il a été constaté une diminution de la contrainte à la rupture des fibres revêtues et extraites de la matrice qui peut être due à :

- la différence de CTE entre la fibre et le dépôt, conduisant à des **contraintes résiduelles** de traction à l'intérieur du revêtement. Ces contraintes résiduelles de traction peuvent être importantes jusqu'à provoquer des fissures dans le dépôt pendant la phase de refroidissement du traitement RCVD.

- l'existence d'une épaisseur critique de dépôt (9,5 nm pour le revêtement de TiC) au-delà de laquelle les fissures du revêtement jouent un rôle dans la diminution des propriétés mécaniques de la fibre.
- la morphologie des cristaux du dépôt RCVD et les micro-défauts présents à la surface de la fibre revêtue qui contribuent à une grande fragilisation de la fibre.

Pour améliorer les propriétés du composite, Pelletier indique qu'**il faudrait utiliser d'autres fibres (plus graphitées, pour comporter moins de sites réactifs) ou protéger plus efficacement les fibres**. Le dépôt de carbure ne semble pas suffisant. Une couche de graphite pourrait être insérée entre la fibre et le dépôt de carbure, ce qui empêcherait les fibres d'être attaquées, réduirait la diminution de la contrainte à la rupture des fibres revêtues et dévierait la propagation des fissures (effet de « fusible mécanique »).

3.1.2.3. Propriétés en traction des fils composites

Le faciès de rupture, qui est plan sans déchaussement (pull-out) des fibres, montre que le composite possède une interface forte quelles que soient les conditions d'élaboration.

a) Influence des paramètres « matériaux »

Les valeurs de contrainte à la rupture des fils composites obtenues sont faibles comparées à la loi des mélanges (calculée en utilisant les propriétés de base des fibres de carbone non revêtues). Pour des **fils composites contenant 30 % en volume de fibres revêtues de TiC, la contrainte à la rupture mesurée vaut 351 MPa**, alors que la loi des mélanges évalue cette même contrainte à 965 MPa. Ceci peut être dû à la présence à l'interface d'un dépôt fragile et fissuré mais adhérent à la fibre et à la matrice. Ce serait alors l'effet d'entaille des fissures de ce dépôt qui conduirait à la rupture prématurée du fil composite.

L'ajout de silicium dans la matrice est néfaste. Le silicium en plus de fragiliser la matrice réagit avec le titane du dépôt de carbure conduisant à la formation de siliciures liés au dépôt de TiC, qui lui-même est fortement lié à la fibre. Cette **forte interface provoque une rupture prématurée du composite**. Pour une fraction volumique de fibres revêtues de TiC équivalente, la contrainte à la rupture ne vaut plus que 281 MPa comparée à 351 MPa pour un aluminium de pureté industrielle.

b) Influence des paramètres « procédé »

La couche protectrice de TiC est efficace seulement pour des temps de contact courts et des températures de bain faibles. **Il semblerait toutefois que la formation de carbures d'aluminium ne soit pas le facteur principal de la diminution des propriétés mécaniques**. Cette

dernière est plutôt attribuée au dépôt de TiC ou plus précisément à la nature des interfaces entre la fibre, le dépôt et la matrice.

3.2. Procédé actuel.

3.2.1. Description

De ces premiers résultats, il ressort quelques améliorations technologiques à apporter :

- réduire les frottements, et ainsi éliminer les ruptures de fibres pendant l'élaboration,
- rendre le traitement au K_2ZrF_6 continu, pour améliorer l'alignement des fibres, supprimer la rupture de certaines fibres et réduire la quantité de flux.
- réduire le temps de contact entre les fibres et l'aluminium liquide en augmentant la vitesse de défilement pour limiter la réaction à l'interface fibre/aluminium (formation d' Al_4C_3).

Un pilote à l'échelle du laboratoire a donc été développé en tenant compte de ces remarques (cf. Figure II-26) tout en diminuant le coût du fil composite. Il est à noter que ce pilote nous permet de travailler jusqu'à des vitesses de défilement de 12 m/min avec une profondeur de la mèche de fibres dans le bain d'aluminium ajustable (de 0 à 20 cm). Grâce à la continuité du procédé et à ces nouveaux paramètres, nous pensons écourter le temps de contact entre fibres et matrice liquide et, au final, gagner en propriétés mécaniques.

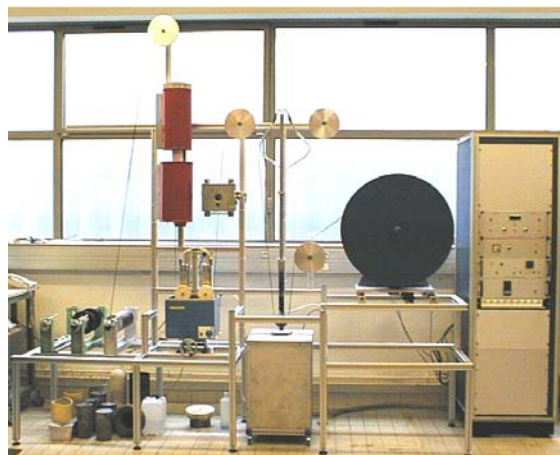


Figure II-26 : Photo du pilote développé au laboratoire pour cette étude

De manière plus détaillée (cf. Figure II-27), le procédé fonctionne sous air, à pression atmosphérique et en continu selon le principe suivant, décomposé en trois étapes. La bobine émettrice (1) est constituée de la mèche de fibres industrielle. La mèche passe dans un four à résistance (2), où la résine époxy (aussi appelée ensimage) est pyrolysée. Cela constitue la première étape du procédé : **il s'agit du désensimage**. La mèche circule ensuite dans une solution aqueuse (3) de sels fluorés à 95°C environ, puis est séchée dans un four (4). Ceci constitue la seconde étape du procédé : **il s'agit du**

traitement au flux. La mèche ainsi traitée est enfin imprégnée par immersion dans un bain d'aluminium liquide à environ 700°C (5) : **il s'agit de l'infiltration**. Le fil est mis en forme à la sortie du bain d'aluminium par différents systèmes, qui seront détaillés ultérieurement, (6) et le composite solidifié à section approximativement circulaire est réceptionné par la bobine (7), installée sur un trancanneur.

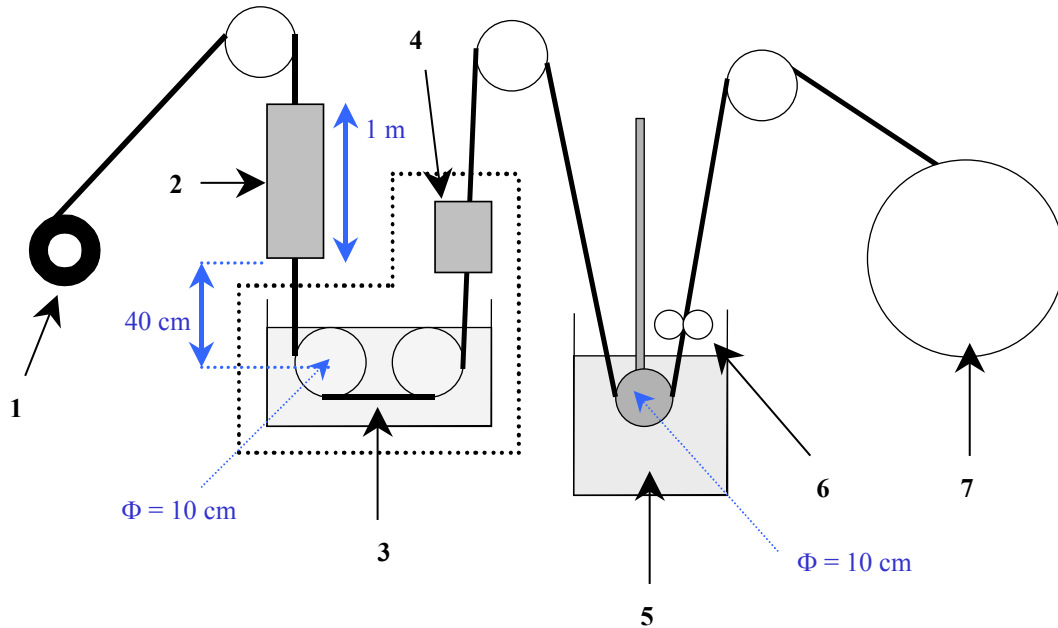


Figure II-27 : Schéma du pilote

Sur la Figure II-26 nous pouvons également observer les différents matériels utilisés. Les poulies de guidage sont usinées en Dural. Le désensimage et le séchage des fibres après traitement au flux se font dans des fours à résistance. Les poulies guidant la mèche de fibres dans la solution aqueuse de flux (placée dans une cuve thermostatée) sont en polyéthylène. Le matériel plongeant dans l'aluminium liquide (« canne » et poulie de guidage) est en graphite, ainsi que le creuset contenant l'aluminium. Ce dernier est chauffé par l'intermédiaire d'un four à résistance qui ne peut monter au-delà de 780°C.

3.2.2. Paramètres « procédé » aux différentes étapes

3.2.2.1. Désensimage

La dégradation sous air de l'ensimage des fibres s'opérant dans un four, les paramètres de cette étape seront donc **la température du four et la vitesse de défilement**, ce qui conditionne le temps de passage des fibres dans le four.

Cette étape revêt une grande importance pour les fibres de carbone car celles-ci commencent à se dégrader sous air dès 400°C pour la gamme de vitesse étudiée. De plus, le taux de dégradation des

fibres est directement lié au temps de séjour dans le four. Il apparaît capital de limiter la dégradation des fibres lors de cette première étape, puisque nous savons pertinemment qu'une nouvelle diminution des propriétés mécaniques s'ajoutera lors de l'étape d'infiltration (formation de carbures d'aluminium). Le chapitre consacré à l'optimisation de cette première étape, s'appuie entre autres sur les mesures de profils de température subis par la mèche lors du passage dans le four.

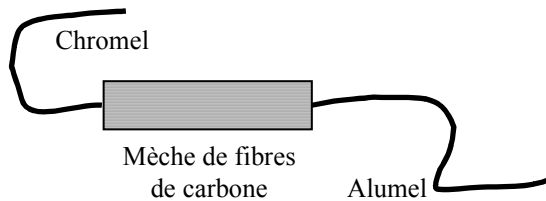


Figure II-28 : Schéma de principe de la mesure des profils de température de la mèche en dynamique

Pour effectuer ces mesures, chacune des bornes d'un thermocouple chromel/alumel est connectée à une extrémité d'une portion de mèche de carbone (cf. Figure II-28). Ce système circulera à différentes vitesses dans le four pour différentes températures. Ainsi, des courbes de températures prises par la mèche de fibres en fonction du temps de séjour dans le four seront obtenues et ce pour une vitesse de défilement et une température consigne du four données.

3.2.2.2. Traitement au flux

Lors de cette seconde étape, le séchage de la mèche, c'est-à-dire l'évaporation de l'eau de la solution aqueuse de flux, n'est pas déterminante puisque la température du four est suffisamment basse et le temps de séjour des fibres suffisamment court pour ne pas induire une dégradation supplémentaire des fibres. Il importe cependant de ne pas entraîner d'eau dans le bain d'aluminium, sans quoi de la vapeur d'eau pourrait se former avec comme conséquence la formation d'oxydes et hydroxydes. Le paramètre procédé important est ici **la vitesse de défilement**, c'est-à-dire le temps de séjour dans la solution aqueuse. Ce dernier paramètre détermine la quantité et la qualité du dépôt à la surface de la mèche. On entend par quantité de dépôt, la masse surfacique de cristaux de flux (mg/cm^2), et par qualité, la répartition et l'homogénéité du dépôt sur la longueur de la mèche.

La totalité du procédé étant continue, et plus particulièrement cette étape, le temps d'expérimentation va s'avérer plus long que dans les travaux de Pelletier. Nous risquons donc d'être confrontés au vieillissement physique ou chimique de la solution et donc à un changement d'activité vis-à-vis du mouillage et de l'infiltration. C'est pourquoi une étude sur le vieillissement de la solution aqueuse sera effectuée.

Le dépôt obtenu à l'issue de cette étape a une influence non négligeable sur la qualité de l'infiltration. Au terme de cette étape, il aurait été intéressant d'évaluer si le simple parcours sur les différentes poulies induisait un abattement en traction de la mèche de fibres comparées aux propriétés obtenues à l'étape précédente.

3.2.2.3. Infiltration

Les paramètres « procédé » de cette dernière étape sont : **la vitesse de défilement, la profondeur des fibres dans le bain d'aluminium liquide et la température du bain**. Ces trois paramètres permettent de mieux appréhender les problèmes liés à l'élaboration, c'est-à-dire le non-mouillage des fibres par l'aluminium liquide et la formation de carbures d'aluminium à l'interface fibres/matrice. En effet, en jouant sur la vitesse de défilement et la profondeur des mèches dans le bain, le temps de séjour des fibres au contact du liquide pourra être optimisé et la formation des carbures contrôlée. Différentes températures de bain seront étudiées en parallèle, étant entendu qu'une température élevée favorise le mouillage mais aussi la formation de carbures.

A cela s'ajoute le problème de la mise en forme puisque le fil composite doit avoir une section circulaire pour être aisément toronné lors de la fabrication du câble.

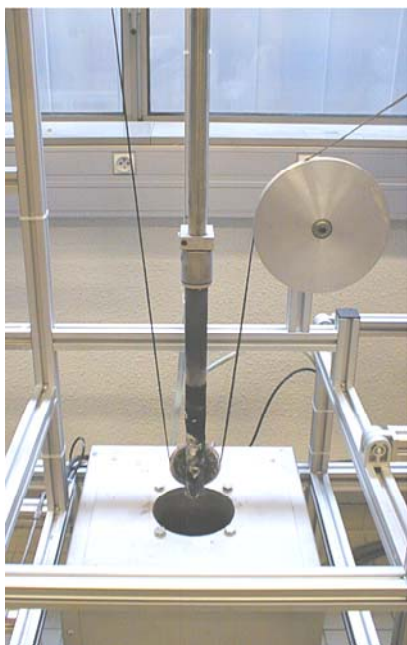


Figure II-29 : Etape d'imprégnation des mèches de fibres sur le pilote

Différents systèmes seront donc étudiés. Mais, comme nous pouvons le voir sur la *Figure II-29*, le faible diamètre du creuset (20 cm) limitera les dimensions de ces systèmes.

La *Figure II-29* montre également qu'il est possible d'observer ce qui se passe en surface du bain d'aluminium lors du fonctionnement du pilote. Nous pourrions donc avoir une première approche visuelle de l'efficacité du flux. En effet, selon la composition du flux choisie, la formation du liquide cryolithique s'observe facilement à la surface de l'aluminium liquide. De même, la dissolution de la pellicule d'alumine puis la réaction exothermique et l'ascension capillaire de l'aluminium liquide dans la mèche sont observables.

Il est à noter que, dans toute notre étude, lorsque nous indiquerons la température du bain d'aluminium, il s'agira en fait de la température mesurée par un thermocouple placé dans le bain et situé sous le creuset en graphite. Cette température est inférieure d'environ 15°C à la température de consigne imposée au four.

L'usure du matériel à cette étape n'a pas été optimisée, elle se résume à une dégradation du carbone localisée à l'interface métal liquide/air.

RESUME

Compte tenu des données recueillies auprès des différents fournisseurs (Toray pour les fibres ex-PAN, mais aussi Mitsubishi pour les fibres ex-brai et Altex pour les fibres à base d'alumine), des moyens de caractérisation disponibles au laboratoire et des études bibliographiques, nous avons sélectionné les différents matériaux de l'étude. Ces choix ont été faits en accord avec nos partenaires. Ainsi, pour les fibres, le choix s'est porté sur les fibres de carbone ex-PAN dans un souci de réduire le coût et de conserver une bonne résistance en traction, bien que celles-ci soient plus réactives vis-à-vis de l'aluminium liquide. Pour les mêmes raisons, parmi les trois fibres fournies par la société Soficar-Toray, la T700S semble la plus intéressante, c'est pourquoi l'essentiel de cette étude a été faite sur cette fibre. Le choix du K_2ZrF_6 comme flux s'est imposé de par l'expérience acquise au laboratoire. Toutefois, la présence d'un composé K_3ZrF_7 dans certains lots va nous conduire à étudier plus en détail cette étape de traitement au flux. La matrice choisie est un aluminium de pureté industrielle, 99,7 % en masse.

Le procédé d'élaboration développé fonctionne en continu et sous air sans aucune pression extérieure autre que la pression capillaire. Il comporte trois étapes : le désensimage (élimination de la couche protectrice d'époxy commerciale), le traitement au flux (dépôt d'un agent chimique activateur du mouillage) et l'infiltration (imprégnation de la mèche de fibres par l'aluminium liquide). Ce sont ces trois étapes qui conditionnent les trois chapitres suivants puisque nous avons choisi d'optimiser chacune des trois étapes, prises séparément, avant de faire un compromis pour déterminer les conditions d'élaboration les plus favorables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T.Hatakeyama, F.X.Quinn, « *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science* », 2nd Edition John Wiley & Sons, (1999)
- [2] E.G.Jones, D.L.Pedrick, I.J.Goldfarb, « *Application of thermogravimetric-mass spectroscopy analysis for polymer characterization* », Polymer Engineering and Science, vol.28, n°16, pp.1046-1051, (1988)
- [3] L.H.Peebles, Jr, « *Carbon fibers : structure and mechanical properties* », International Materials Reviews, vol.39, n°2, pp.75, (1994)
- [4] El.M.Asloun, J.B.Donnet, G.Guilpain, M.Nardin, J.Schultz, « *On the estimation of tensile strength of carbon fibers at short lengths* », Journal of Materials Science, 24, pp.3504-3510, (1989)
- [5] B.Roebuck, T.A.E.Gorley, L.N.McCatney, « *Mechanical property test procedures for metal matrix composites* », Mat. Sc. and Tech., vol.5, pp.105-117, (1989)
- [6] K.K.Chawla, « *Ceramic reinforcements* », dans : « Ceramic matrix composites », pp.63-125
- [7] A.Oberlin, M.Guigon, « *The structure of carbon fibers* », dans : « Fiber reinforcements for composites materials », ed. A.R.Bunsell, Elsevier, pp.149-210, (1988)
- [8] J.B.Donnet, R.C.Bansal, « *Preparation of carbon fibers* » et « *Structure of carbon fibers* », dans « Carbon fibers » 2nd Edition, Ed. M.Lewin, International Fiber Science and Technology Series, pp.55, 83-138, (1990)
- [9] Données techniques sur les fibres ex-PAN Soficar
- [10] T.A.Utgard, K.Friesen, R.R.Roy, J.Lim, A.Silny, C.Dupuis, « *The properties of fluxes in molten aluminum processing* », JOM, n° de Novembre, pp.38-43, (1998)
- [11] S.Pelletier, « *Elaboration et caractérisation de composites C-Al : infiltration de mèches de fibres traitées* », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (1994)
- [12] S.Schamm, J.P.Rocher, R.Naslain, « *Physicochemical aspects of K_2ZrF_6 process allowing the spontaneous infiltration of SiC (or C) preforms by liquid aluminium* », J. of Mat. Sc., ECCM-3, Bordeaux, AD. A.R.Bunsell, P.Lamick, A.Massiah, Elsevier, (1989)
- [13] S.Schamm, « *Sur l'élaboration des composites SiC/Al par le procédé au K_2ZrF_6 – Bases physico-chimiques et incidence sur la résistance des fibres* », thèse de l'université de Bordeaux I, n° 302, (1989)
- [14] J.P.Rocher, J.M.Quenisset, R.Naslain, « *Wetting improvement of C or SiC by aluminium alloys based on a K_2ZrF_6 surface treatment : application to composite material casting* », J. of Mat. Sc., vol.24, pp.2697-2703, (1989)
- [15] E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie, « *Phase Diagrams for Ceramists* », The Amer. Ceram. Soc., p.419, Fig.419, (1964)
- [16] M.S.Lee, B.S.Terry, P.Grieveson, « *Thermodynamic properties of alkali metal fluoride-aluminium fluoride melts* », Trans. Instn Min. Metall., vol.103, pp.C33-C40, (1994)

- [17] P.Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, volume du zirconium, Ed. Masson & Cie, pp.523-525
- [18] H.Saalfeld, C.Neumann, W.Guse, « *The thermal expansion of K_2HfF_6 and K_2ZrF_6 (22-200°C)* », Neues Jahrb. Mineral.Monatsh, h.10, pp.476-480, (1989)
- [19] K.V.S.Prasad, B.S.Murty, P.Pramanik, P.Gmukunda, M.Chakraborty, « Reaction of fluoride salts with aluminium », Mat. Sc. and Tech., vol.12, pp.766-770, (1996)
- [20] R.Develay, « *Aluminium non allié* », Techniques de l'Ingénieur, vol.M2 III, livret M443, (1989)
- [21] Smithells Metal Reference Book, 7th Ed., Ed. A.E.Brandes and G.B.Brook, (1992)

Chapitre III : Désensimage

Le désensimage est un processus peu étudié dans la littérature. En effet, les fibres de carbone sont essentiellement utilisées dans les composites à matrice polymère et dans ce cadre l'ensimage facilite l'établissement d'une bonne liaison entre le renfort et la matrice [1]. Ce n'est cependant pas le cas pour les composites à matrice céramique ou métallique, pour des applications à plus hautes températures, dont il convient de désensimer les fibres. Différentes voies peuvent être envisagées : la voie chimique et la voie thermique. La première nécessite l'utilisation d'un ou plusieurs solvants selon la composition de l'ensimage et les temps de traitement sont relativement longs. Une étude sur des fibres de carbone de la société Hercules (mèche de 6000 filaments) montre que le désensimage requiert un premier lavage au dichlorure de méthylène (CH_2Cl_2) pendant 80 h suivi d'un lavage au méthanol pendant 48 h [2]. La littérature cite également un traitement des fibres M40B de Toray à la méthyléthyle cétone à 80°C pendant 12 h suivi d'un séchage à 80°C pendant 48 h [3]. De tels temps de désensimage ne sont pas compatibles avec une industrialisation du procédé, la seconde voie, à savoir le désensimage thermique, semble donc plus simple à mettre en œuvre.

Dans une première partie, on s'attachera à comprendre les phénomènes ayant lieu lors de cette première étape du procédé, par une analyse thermo-gravimétrique, l'analyseur étant utilisé seul ou couplé à un spectromètre de masse. Dans une seconde partie, la cinétique de désensimage « statique » des fibres sera déterminée par l'intermédiaire également d'analyses thermo-gravimétriques. Une troisième partie présentera les résultats expérimentaux obtenus en « dynamique » avec différents fours, ainsi que la technique de désensimage plasma de notre partenaire. Après discussion et choix du four, les paramètres du désensimage « dynamique » (température du four et vitesse de défilement) seront optimisés, et un diagramme « pratique » reliant ces paramètres sera établi. L'objectif de ce chapitre est donc de construire et commenter deux diagrammes : un premier, nommé diagramme "statique", établi à partir des essais en ATG, et un second, dit "dynamique", obtenu à partir d'essais réalisés sur le pilote. Par ailleurs, le modèle cinétique de désensimage proposé dans ce chapitre permettra à l'industriel de choisir les conditions opératoires sur le pilote (vitesse de défilement, température du four) lui donnant accès au profil thermique « optimal » de la mèche et au désensimage optimal.

Sommaire

1. COMPREHENSION DES PHENOMENES.....	97
1.1. Identification des phénomènes à 10°C/min.....	97
1.1.1. L'analyse thermo-gravimétrique.....	97
1.1.1.1. Préliminaires.....	97
1.1.1.2. L'étape de désensimage.....	99
1.1.2. Le couplage avec le spectromètre de masse.....	101
1.2. Influence de la vitesse de chauffe.....	103
2. CINETIQUE DE DEGRADATION DE L'ENSIMAGE.....	106
2.1. Détermination de l'énergie d'activation.....	107
2.1.1. Méthodes anisothermes.....	107
2.1.1.1. Méthode de Kissinger.....	107
2.1.1.2. Méthode des paramètres cinétiques invariants (Rose & al.).....	110
2.1.2. Méthode isotherme.....	111
2.1.3. Discussion.....	114
2.2. Détermination de la fonction : $f(\alpha)$	115
2.2.1. Méthode « totalement » anisotherme, $E_a = 53,6$ kJ/mol.....	116
2.2.2. Méthode anisotherme avec $E_a = 100$ kJ/mol.....	118
2.3. Approximation des anisothermes et isothermes.....	120
2.4. Influence des paramètres cinétiques.....	123
3. APPLICATION AU DESENSIMAGE DYNAMIQUE SUR PILOTE.....	126
3.1. Différents moyens de désensimage thermique.....	126
3.1.1. Les fours.....	126
3.1.1.1. Matériels disponibles au laboratoire.....	126
3.1.1.2. Caractérisation des fibres désensimées.....	127
a) Essais de traction sur monofilaments.....	127
b) Microscopie électronique à balayage.....	130
3.1.2. Désensimage APNEP (par EATL, partenaire du projet).....	131
3.1.3. Commentaires – Choix du four.....	133
3.2. Essais en vue de la construction du diagramme « pratique ».....	133
3.2.1. Quantification du désensimage.....	134
3.2.2. Influence des paramètres « procédé » sur la dégradation des fibres.....	136
3.2.3. Profils thermiques de la mèche dans les conditions de désensimage dynamique.....	138
3.3. Optimisation du désensimage.....	139
3.3.1. Diagramme « statique ».....	140
3.3.2. Diagramme « dynamique ».....	141
3.3.3. Domaine de validité du modèle cinétique.....	145
RESUME.....	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	150

1. COMPREHENSION DES PHENOMENES

Avant de désensimer les mèches de carbone en continu et d'optimiser cette première étape du procédé, il semble nécessaire de comprendre le phénomène de désensimage. De plus, il nous faut trouver un moyen de caractérisation permettant l'observation et la quantification du désensimage. En effet, si l'ensimage est visible sur une portion de mèche en microscopie électronique à balayage, il n'en est pas de même sur des monofilaments (*cf. Figure III-1*). Des méthodes de microanalyse en microscopie électronique telles que les spectrométries X à sélection d'énergie (EDS) ou à dispersion de longueur d'onde (WDS), ne sont pas appropriées car l'épaisseur de l'ensimage est trop faible (quelques nanomètres) comparée au volume analysé par ces méthodes (de l'ordre du micron cube pour les plus précises). Le même problème se pose pour la diffraction de rayons X compte tenu du matériel dont nous disposons au laboratoire.

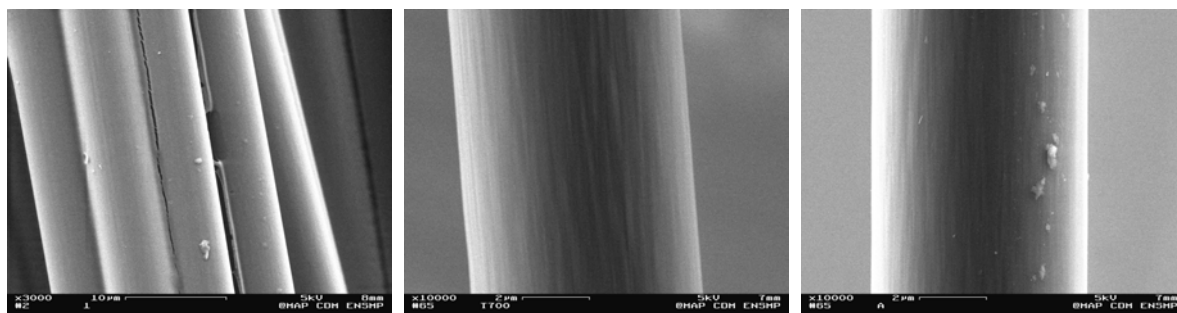


Figure III-1 : Portion de mèche T700S - 1 % d'ensimage à gauche, monofilament ensimé au centre, désensimé à droite

Une méthode envisageable est l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) qui permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et qui est couramment utilisée dans l'étude de la dégradation des polymères [4]. De plus, ce système couplé à un spectromètre de masse, nous permet d'une part de distinguer les différents mécanismes qui se produisent pendant le cycle de température et d'autre part de déterminer plus précisément le début et la fin du désensimage.

1.1. Identification des phénomènes à 10°C/min

1.1.1. L'analyse thermo-gravimétrique

1.1.1.1. Préliminaires

Nous avons, classiquement, choisi un cycle d'ATG à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique pour l'identification des phénomènes de désensimage. Les fibres sont placées dans un creuset en acier inoxydable de contenance élevée, car les quantités d'ensimage sont faibles : de

l'ordre de 1 % en masse (donnée commerciale). Des « blancs » sont réalisés afin d'accéder à la courbe réelle, i.e. la courbe représentative uniquement du désensimage et de la dégradation des fibres de carbone en s'affranchissant des effets d'oxydation du creuset (gain en masse), qui peuvent être importants selon la température maximale du cycle envisagé (oxydation du creuset observée dès 650°C).

La Figure III-2 présente les évolutions de la perte en masse des fibres T700S – 1 % d'ensimage lors de deux cycles ATG consécutifs. Au cours du **premier cycle**, **trois zones** de température peuvent être distinguées. La première zone, **A**, s'étendant de **20°C à 400°C**, montre une perte en masse inférieure à 1 %. La seconde zone, **B**, **entre 400°C et 600°C**, est caractérisée par une perte en masse très faible. Quant à la troisième zone, **C**, **au-delà de 600°C**, elle accuse une perte en masse très élevée. Lors du **second cycle**, la **première zone disparaît complètement** et à partir de 450°C, la perte en masse évolue de la même façon qu'au premier cycle. Dans la littérature, selon Morgan [5], le désensimage des fibres ex-PAN se traduit par une perte en masse de 0,5 % à 1 % entre 300°C et 400°C en ATG sous atmosphère d'azote à 10°C/min. De plus, des ATG réalisées sous air à 10°C/min montrent qu'une dégradation importante des fibres ex-PAN intervient entre 430°C et 760°C, domaine de température variant avec le type de fibres. Aussi, dans le cas de notre mèche de fibres T700S, **la zone A représenterait le désensimage et la zone C la dégradation des fibres de carbone. La zone B, avec sa faible perte en masse, pourrait représenter un régime transitoire où simultanément s'opère la fin du désensimage et s'initie le début de la dégradation des fibres.**

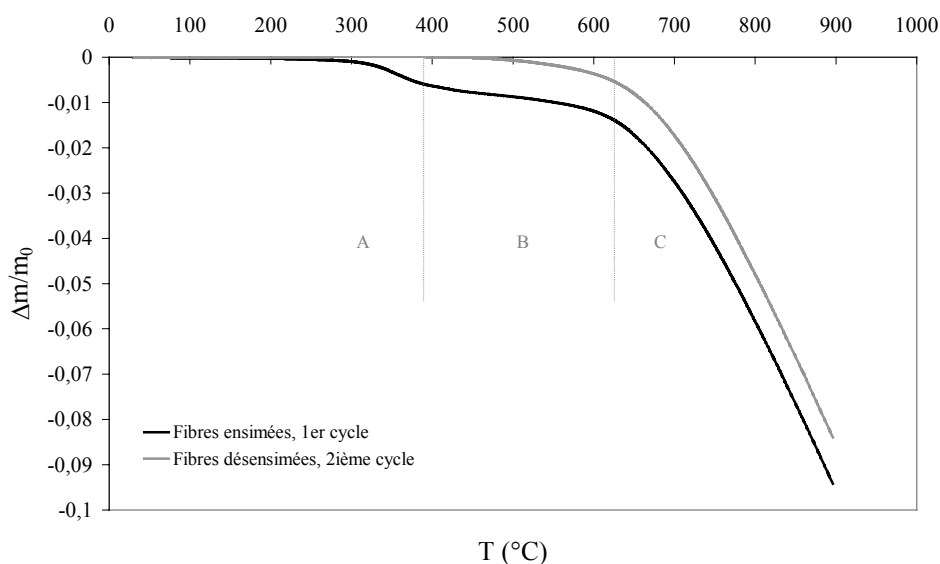


Figure III-2 : Evolution de la perte en masse des fibres T700S – 1% d'ensimage lors de deux cycles ATG successifs réalisés à 10°C/min sous air synthétique jusqu'à 900°C

Afin de bien distinguer ces deux phénomènes, désensimage et dégradation, une ATG sous argon a été faite dans les mêmes conditions (10°C/min jusqu'à 900°C). En effet, sous atmosphère

inerte, le carbone ne devrait pas se dégrader, seul le désensimage devrait s'observer. La *Figure III-3* représente les pertes en masse de fibres T700S – 1 % d'ensimage sous air et sous argon. Sous argon, la perte en masse, après avoir chuté d'une valeur inférieure à 1 %, atteint un palier entre 400°C et 450°C. Avant cette température, s'opère un désensimage et après s'opère une dégradation des fibres. Finalement, **la zone A retranscrit le phénomène de désensimage et les zones B et C la dégradation des fibres.**

Si nous nous intéressons uniquement au **désensimage**, nous voyons que **sous argon le phénomène a lieu plus lentement** (pente caractéristique plus faible) **et prend fin à des températures plus élevées** (cf. encart de la *Figure III-3*), la présence de ppm d'oxygène dans l'argon joue donc un certain rôle dans le désensimage. La perte en masse peut être toutefois considérée comme la même sous air ou sous argon.

La **dégradation sous air**, quant à elle, se fait donc en **deux étapes** : une étape lente aux températures moyennes et une étape plus rapide aux températures élevées. L'existence de plusieurs zones en fonction de la température pour la dégradation du carbone n'est pas surprenante, puisqu'il en est fait état dans la littérature [6]. L'étape plus lente, B, pourrait aussi être attribuée au confinement des fibres (tassement d'une masse de 500 à 600 mg de fibres dans un creuset en acier inoxydable).

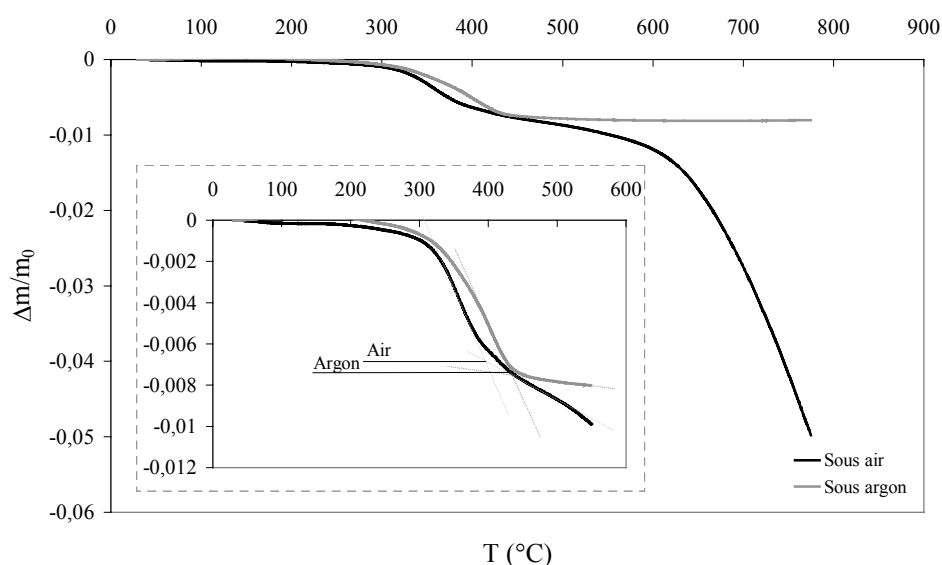


Figure III-3 : Evolution de la perte en masse des fibres T700S – 1% d'ensimage lors de cycles ATG réalisés à 10°C/min sous air et sous argon

1.1.1.2. L'étape de désensimage

Pour caractériser le phénomène de désensimage, nous avons choisi de réaliser des ATG à 10°C/min sous air synthétique jusqu'à 450°C uniquement. La *Figure III-4* montre la procédure de détermination des masses et températures caractéristiques de la courbe de TG obtenue selon l'ISO (International Standards Organization) [4]. Le début du désensimage est déterminé par l'intersection de

la ligne horizontale et la tangente au taux maximal de conversion, la température est notée T_d . De la même façon, la fin du désensimage est déterminée par l'intersection de la tangente au taux maximal de conversion et la tangente au second phénomène de perte de masse, la température est notée T_f . Ainsi pour une ATG réalisée sous air synthétique à 10°C/min sur des fibres T700S – 1 % d'ensimage : $T_d = 320^\circ\text{C}$ et $T_f = 375^\circ\text{C}$.

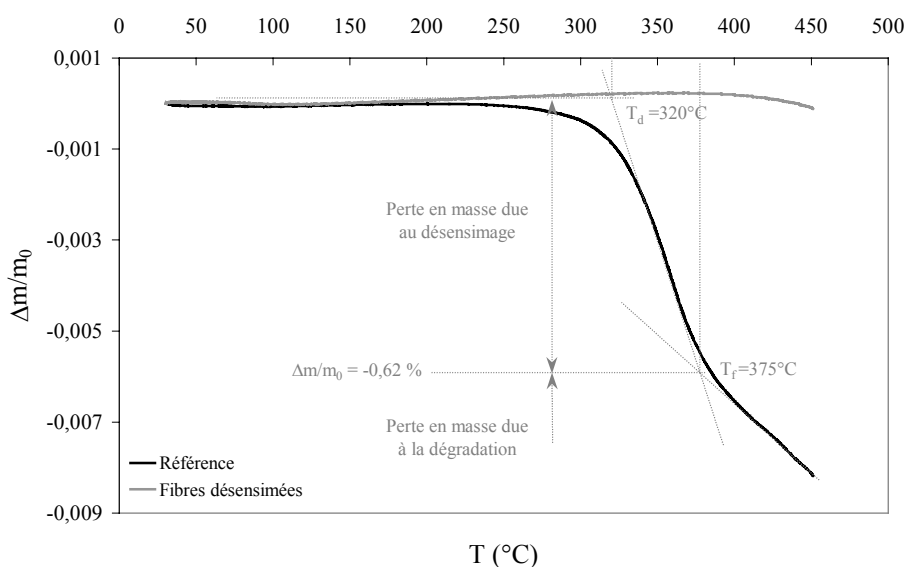


Figure III-4 : Evolution de la perte en masse des fibres T700S – 1% d'ensimage lors de deux cycles ATG successifs réalisés à 10°C/min sous air synthétique jusqu'à 450°C

Ceci est en accord avec la littérature indiquant que la dégradation d'un polymère époxy est un procédé complexe en plusieurs étapes, incluant plusieurs transformations élémentaires de la matrice polymère [7]. Les premières décompositions, qui se traduisent par l'accumulation de composés carbonyle dans le système, sont maximales vers 250-300°C. Vient ensuite une étape de déshydratation, qui provoque l'accumulation de composés insaturés, vers 300°C. Entre 300°C et 350°C, ont lieu des réactions secondaires (isomérisation, transfert de chaînes, etc...). Enfin, à partir de 350°C la dégradation est due à un processus de haute énergie, thermo-oxydatif. En observant les courbes de la Figure III-5 et notamment la courbe dérivée, nous voyons que le désensimage commence, en fait, entre 200°C et 250°C, puis la perte en masse est relativement faible entre 250°C et 300°C et s'intensifie entre 300 et 375°C.

La Figure III-4 montre, également, que l'ATG est un moyen facile d'observation et de quantification du désensimage. En effet, celle-ci représente la perte en masse lors de deux chauffages consécutifs de fibres initialement ensimées. Le premier cycle, courbe noire, montre une forte perte en masse, due au désensimage et à la dégradation des fibres. Alors que le second cycle, courbe grise, montre une perte en masse à partir de T_f , où seule la dégradation des fibres intervient. Il est alors

simple de vérifier et de quantifier le désensimage sur des fibres traitées en continu en réalisant une ATG et en superposant les courbes obtenues à la courbe dite de référence. Cette courbe de référence est obtenue en moyennant les résultats issus de plusieurs ATG réalisées sur des fibres T700S – 1 % d'ensimage à 10°C/min (courbe en noire sur la *Figure III-4*). **La perte en masse représentant le désensimage total vaut en moyenne 0,62 % \pm 0,007 % pour des ATG réalisées sous air synthétique à 10°C/min.**

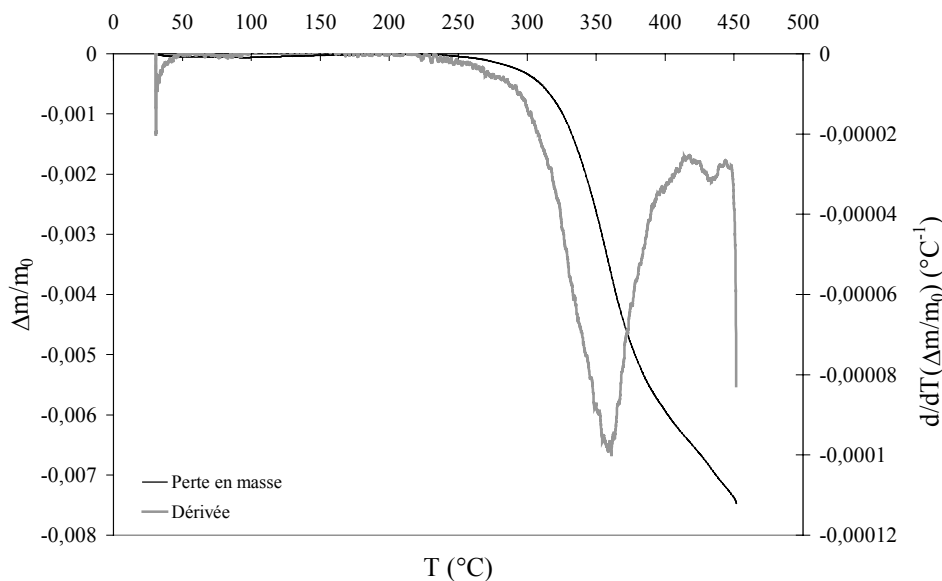


Figure III-5 : Evolution de la perte en masse de l'échantillon et de sa dérivée par rapport à la température lors d'un cycle ATG à 10°C/min sous air synthétique (fibres T700S – 1% d'ensimage)

1.1.2. Le couplage avec le spectromètre de masse

Le couplage à un spectromètre de masse conduit, entre autres, à des informations sur les mécanismes de dégradation thermique et complète les méthodes d'analyse thermique. Ainsi, cette technique peut nous permettre d'affiner la compréhension du désensimage et, en particulier, de distinguer les différents phénomènes.

Les fibres dégagent du CO_2 et CO en se dégradant sous air. Etant donné que l'ensimage est à base d'époxy, des gaz lourds devraient donc se dégager lors de sa dégradation. Si tel est le cas, il sera aisé de déterminer précisément les températures de début et de fin de désensimage, ainsi que celle de début de dégradation des fibres. Le couplage permettrait donc de confirmer ou d'infirmer que le point de changement de pente sur la courbe ATG (*cf. Figure III-4, courbe noire*) correspond à la fin du désensimage et au début de la dégradation des fibres de carbone.

Les premiers essais ont révélé qu'il se dégageait uniquement du CO_2 et du CO lors du cycle thermique (hauteur de pic croissante sur des spectres donnant le nombre de masse et réalisés

à intervalles de temps réguliers au cours du cycle ATG). Ceci provient sans doute de la méthode d'ionisation : le bombardement électronique. En effet, celle-ci provoque une grande fragmentation des composants entrant dans la source ionique et donc un recouvrement des signaux ioniques des fragments et des molécules. L'identification des composés est ainsi rendue extrêmement difficile, tout particulièrement quand plusieurs composés complexes sont émis en même temps, comme pour la dégradation de polymères [8].

Nous avons donc étudié l'évolution du pic de CO_2 au cours du cycle ATG. Nous distinguons bien différents phénomènes (cf. Figure III-6) : une première augmentation de l'intensité du pic vers 275°C (désensimage des fibres), puis un léger fléchissement vers 375°C , et enfin une croissance rapide vers 400°C (dégradation des fibres). Pour obtenir la partie correspondant uniquement au désensimage, un deuxième cycle a été réalisé sur le même échantillon (les fibres étant totalement désensimées au cours du premier cycle) afin de soustraire la partie dégradation des fibres au spectre obtenu précédemment (cf. Figure III-7). Compte tenu du pourcentage d'erreur (bruit de fond, digitalisation des spectres qui sont obtenus sur papier par table traçante), nous pouvons considérer qu'un palier est atteint vers 375°C . Dans les conditions du cycle ATG, l'ensimage a donc totalement disparu à cette température. D'après le second cycle, cette température correspond à celle de début de dégradation des fibres (cf. Figure III-4). Ces essais confirment la distinction des deux phénomènes, désensimage et dégradation, le désensimage ayant lieu entre 275°C et 375°C .

La différence sur les valeurs de la température de début de désensimage, déterminée par ATG ou par couplage TG-MS, est aisément explicable. La méthode des tangentes préconisée pour le dépouillement des ATG donne une valeur approximative de cette température. En observant la courbe représentant la perte en masse (cf. Figure III-4), il est clair que le désensimage commence avant 320°C .

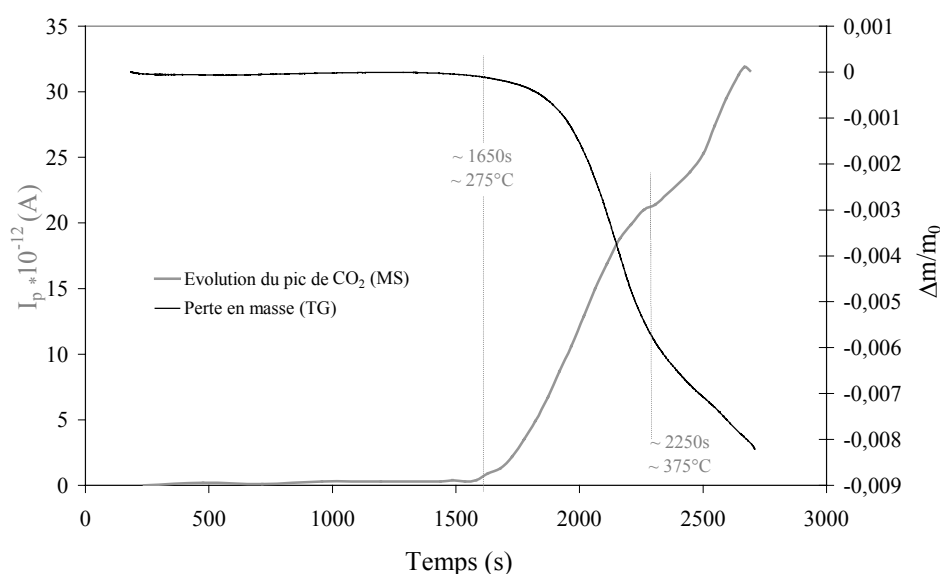


Figure III-6 : Evolution de la perte en masse et du dégagement de CO_2 lors d'une ATG sous air synthétique à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sur T700S – 1% d'ensimage

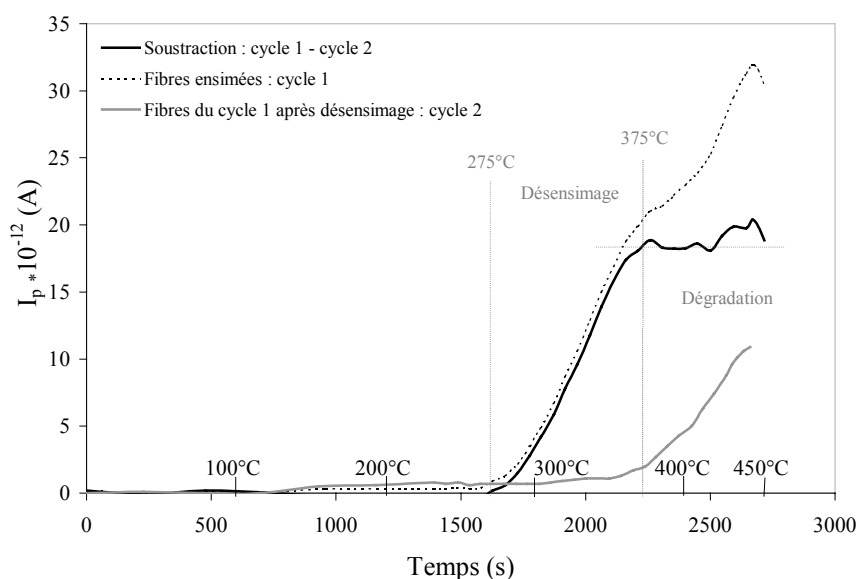


Figure III-7 : Evolution du pic de CO_2 lors de deux cycles ATG consécutifs sous air synthétique à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sur T700S – 1% d'ensimage

1.2. Influence de la vitesse de chauffe

S'il a été montré que les deux phénomènes étaient distincts pour une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, nous sommes en droit de nous interroger sur la validité de cette observation quelle que soit la vitesse de chauffe. A cette fin, des ATG à 1, 20, 30, 40, 50, 60 et $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ont été réalisées.

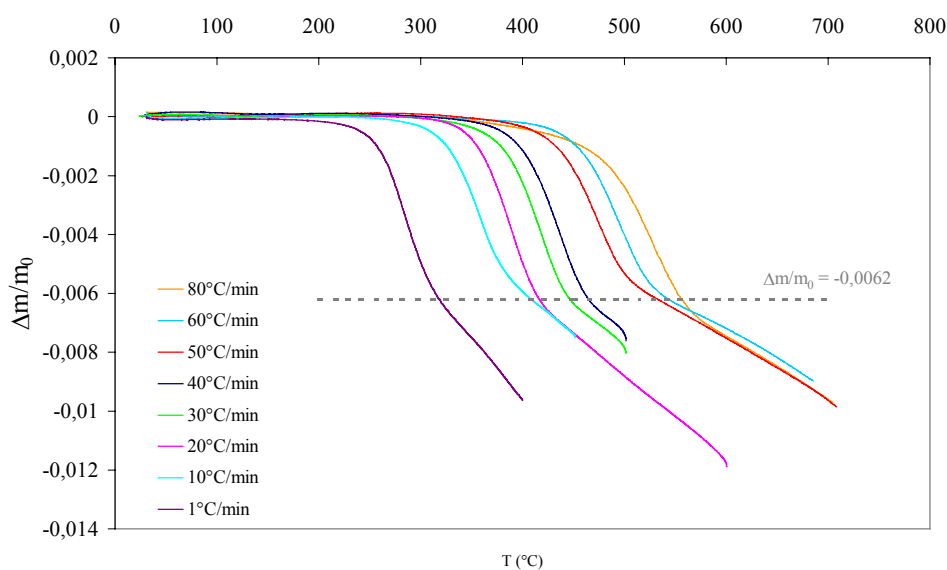


Figure III-8 : Evolution de la perte en masse de fibres T700S – 1 % d'ensimage pour différentes vitesses de chauffe sous air synthétique

Quelle que soit la vitesse de chauffe, nous observons les deux phénomènes, comme précédemment. Le changement de pente indiquant l'apparition d'un nouveau phénomène a lieu pour $\Delta m/m_0 = -0,62 \%$ (cf. Figure III-8). Ainsi **pour des vitesses de chauffe variant de 1°C/min à 80°C/min, désensimage et dégradation sont distincts et la perte en masse correspondant au désensimage vaut 0,62 %**. Ceci a été vérifié à 10°C/min et nous pouvons le vérifier pour une vitesse plus rapide, 50°C/min, sur la Figure III-9, où sont représentées les ATG de deux cycles consécutifs sur des T700S – 1 % d'ensimage.

Sur la Figure III-9, nous avons également reporté la perte en masse d'une ATG réalisée sur des fibres T800H, fournies par Soficar non traitées (en général, un traitement d'oxydation est fait avant d'appliquer l'ensimage) et non ensimées. Les fibres **T800H se dégradent à plus haute température et plus rapidement que les T700S**. Les T800H sont pourtant issues du même précurseur (le PAN), ceci voudrait donc dire qu'elles ne sont pas élaborées dans les mêmes conditions (temps et température des différentes étapes d'élaboration) ou que le traitement d'oxydation avant ensimage a une influence.

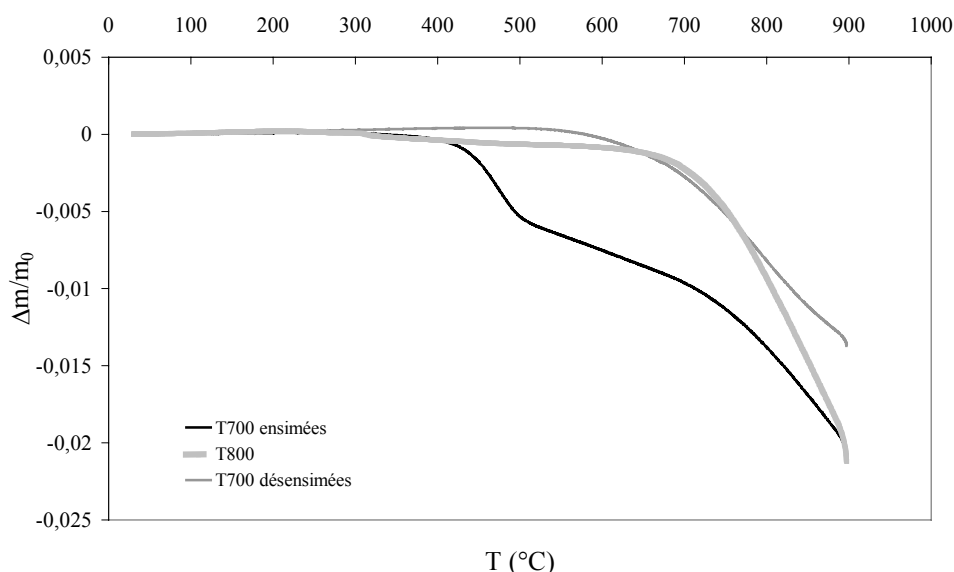


Figure III-9 : Evolution de la perte en masse de fibres T700S – 1 % d'ensimage pour deux cycles consécutifs à 50°C/min sous air synthétique

Nous observons également que les phénomènes ont lieu pour des **températures plus élevées quand la vitesse de chauffe augmente** (cf. Figure III-8). Dans le Tableau III-1, nous avons répertorié les températures de début et de fin de désensimage, ainsi que la **durée du désensimage**, qui **diminue quand la vitesse de chauffe augmente**. A vitesse rapide et donc pour un temps de séjour plus faible à haute température, la dégradation des fibres est moins rapide (cf. Figure III-10).

λ (°C/min)	$T_{\text{début de désensimage}} (^{\circ}\text{C}) *$	$T_{\text{fin de désensimage}} (^{\circ}\text{C}) *$	Durée de désensimage (s)
1	257 ± 2	310 ± 2	3180
10	321 ± 2	376 ± 2	330
20	356 ± 2	415 ± 2	177
30	379 ± 2	440 ± 2	122
40	395 ± 2	459 ± 2	96
50	429 ± 2	498 ± 2	83
60	449 ± 2	521 ± 2	72
80	473 ± 2	559 ± 2	64

* : moyenne obtenue sur deux ATG

Tableau III-1 : Températures de début et fin de désensimage et durée de désensimage pour les différentes vitesses de chauffe sous air synthétique

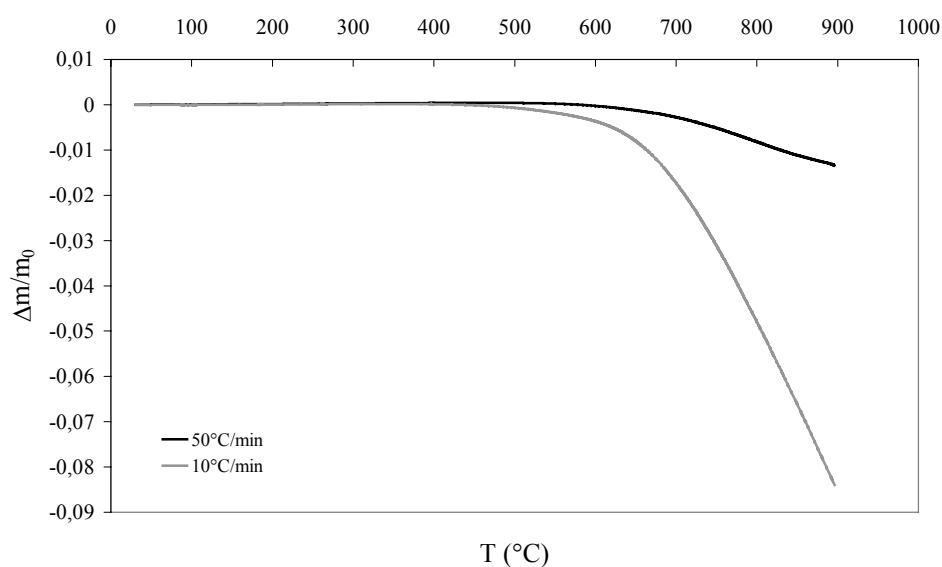


Figure III-10 : Evolution de la perte en masse de fibres T700S désensimées lors de cycles ATG sous air synthétique à 10°C/min et 50°C/min

2. CINETIQUE DE DEGRADATION DE L'ENSIMAGE

De manière générale, la loi cinétique de désensimage peut s'écrire comme suit :

Eq. III-1

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha)$$

où α est le degré de conversion et k une fonction de la température suivant la loi d'Arrhénius, c'est-à-dire :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec E_a , énergie d'activation du phénomène de désensimage, et A , constante pré-exponentielle. Les paramètres cinétiques E_a et A peuvent être déterminés à partir d'ATG réalisées en anisotherme ou isotherme de même que la fonction $f(\alpha)$. Les ATG anisothermes consistent en des cycles thermiques simples : montée en température, puis refroidissement à la même vitesse constante. Quant aux ATG isothermes, les cycles thermiques sont constitués d'une montée rapide jusqu'à une température palier (la température de l'isotherme) qui est maintenue pendant un temps long.

Nous nous attacherons dans ce paragraphe à déterminer, uniquement, la cinétique du phénomène de désensimage. Pour cela, l'énergie d'activation, la constante A et la fonction $f(\alpha)$ seront évaluées, à partir des **ATG anisothermes réalisées à 10, 20, 30, et 40°C/min. Pour les ATG isothermes, les températures étudiées seront 225, 240, 250 et 260°C**. A ces températures, nous avons dans un premier temps désensimage des fibres, puis, pour des temps plus longs, la dégradation des fibres intervient.

Il est à noter que la perte en masse de l'échantillon, issue des ATG, est directement liée au taux de conversion α de l'ensimage. La perte en masse se définit comme suit :

$\Delta m / m_0 = (m_t - m_0) / m_0$ avec m_t la masse de l'échantillon à l'instant t et m_0 la masse totale de l'échantillon, ou masse à $t = 0$, l'échantillon étant représenté par les fibres et leur ensimage. Le taux de conversion de l'ensimage peut alors s'écrire comme suit : $\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0}$ avec M_0 , la masse initiale de

l'ensimage, et M_t , la masse d'ensimage au temps t . Soit dans notre cas : $M_0 = 0,0062m_0$,

et $M_t = -0,9938m_0 + m_t$, d'où :
$$\alpha = -1/0,0062 \left(\Delta m / m_0 \right)$$

2.1. Détermination de l'énergie d'activation

Pour le dépouillement des ATG anisothermes, il existe plusieurs méthodes dans la littérature qui seront développées ci-dessous ou en annexe. En revanche, le dépouillement des ATG isothermes est réalisé d'une seule façon. L'utilisation de ces différentes méthodes (anisothermes et isotherme) peut sembler lourde et redondante, toutefois elles sont indispensables dans notre cas. **Les méthodes de dépouillement des ATG anisothermes sont basées sur des conditions restrictives de calcul, ce qui conduit à des imprécisions pour la détermination de l'énergie d'activation de désensimage comparé au dépouillement isotherme, qui repose sur des hypothèses facilement réalisables expérimentalement.** Nous avons utilisé plusieurs méthodes anisothermes (car toutes ne seront pas validées) et la méthode isotherme pour comparaison. Mais des deux approches utilisées ici, c'est la méthode anisotherme qui se rapproche le plus du désensimage sur le pilote.

2.1.1. Méthodes anisothermes

Deux méthodes seront exposées ci-dessous : la méthode classique de Kissinger et la méthode de Rose & al. (ou méthode des paramètres cinétiques invariants), pour lesquelles il n'est pas nécessaire de connaître l'allure de la fonction cinétique $f(\alpha)$ du phénomène de désensimage. Deux autres méthodes sont détaillées en *Annexe 5* : une méthode similaire à celle de Kissinger mais applicable aux températures de début et de fin de désensimage (méthode de Boland & al.) et la méthode de Flynn & Wall.

2.1.1.1. Méthode de Kissinger

D'après Kissinger [9], la vitesse de « dégradation » maximale est toujours atteinte pour le même taux de conversion, α_m . La cinétique du taux de conversion à partir d'une réaction solide 1 \rightarrow solide 2 + gaz, peut s'écrire :

$$Eq. III-2 \quad \frac{d\alpha}{dt} = A (1-\alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{avec } f(\alpha) = (1-\alpha)^n$$

où n représente l'ordre de la réaction, les autres notations étant déjà définies *p.106*. Cette équation *Eq. III-2* exprime en fait que la vitesse de réaction est d'autant plus faible que la quantité de matière restant à convertir est faible. La réaction atteint une vitesse maximale pour $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$. Si la vitesse de chauffe λ est constante, en différenciant *Eq. III-2*, on trouve que $d\alpha/dt$ est maximal pour la température T_m et le taux de conversion α_m , qui vérifient l'équation suivante :

$$Eq. III-3 \quad \frac{E_a \lambda}{RT_m^2} = A n (1-\alpha_m)^{n-1} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right)$$

Dans la mesure où la vitesse de chauffe $\lambda = dT/dt$ varie d'une ATG à l'autre, il est montré que la vitesse de réaction maximale est atteinte pour un même taux de conversion α_m alors qu'elle se produit pour une température T_m variable. Pour un mécanisme réactionnel donné, défini par $(E_a, n \text{ et } A)$, l'équation Eq. III-3 peut encore se mettre sous la forme suivante :

$$\text{Eq. III-4} \quad \ln\left(\frac{\lambda}{T_m^2}\right) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + cste$$

La différentiation de l'équation Eq. III-4 permet la détermination de l'énergie d'activation E_a , qui est en fait la pente de la droite $\ln(\lambda/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\lambda}{T_m^2}\right)}{d\left(1/T_m\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

Les ATG à 10, 20, 30 et 40°C/min ont été réalisées sur deux bobines distinctes. Nous avons vérifié que le désensimage atteint bien une vitesse maximale $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ pour un même taux de conversion α_m et une température T_m donnés, dont les valeurs ont été regroupées en fonction de la vitesse de chauffe λ dans le *Tableau III-2* (les résultats expérimentaux pour une même vitesse de chauffe représentent une moyenne de plusieurs ATG). Nous observons à partir de ces résultats que la vitesse de désensimage maximale est toujours atteinte pour quasi le même degré de conversion, qui vaut dans notre cas environ 0,65.

λ (°C/min)	T_m (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	α_m
10	358 ± 2	-0,39	0,63
20	397 ± 2	-0,42	0,68
30	421 ± 2	-0,42	0,68
40	435 ± 2	-0,38	0,61

Tableau III-2 : Perte en masse et degré de conversion à T_m pour $\lambda = 10, 20, 30$ et 40°C/min

La *Figure III-11* représente $\ln(\lambda/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ pour les quatre vitesses de chauffe et les deux bobines étudiées. D'une part, nous pouvons noter l'erreur expérimentale introduite par la non-homogénéité de la quantité d'ensimage d'une bobine à l'autre. D'autre part, il est constaté qu'une faible erreur sur la température du taux de conversion maximal, ou tout simplement une erreur de lecture de cette température, introduit un écart faible sur les valeurs de $\ln(\lambda/T_m^2)$ mais élevé sur les valeurs de $1/T_m$, compte tenu de l'ordre de grandeur de ces deux termes (cf. *Figure III-12*).

Selon les résultats ATG dépouillés par la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation vaut : $E_a = 53,6 \pm 2,2 \text{ kJ/mol}$. Ce graphe de la Figure III-11 peut nous permettre d'accéder à la constante pré-exponentielle A de la loi d'Arrhénius dans la mesure où l'on connaît la fonction cinétique $f(\alpha)$ et que les valeurs de E_a et α_m sont connues.

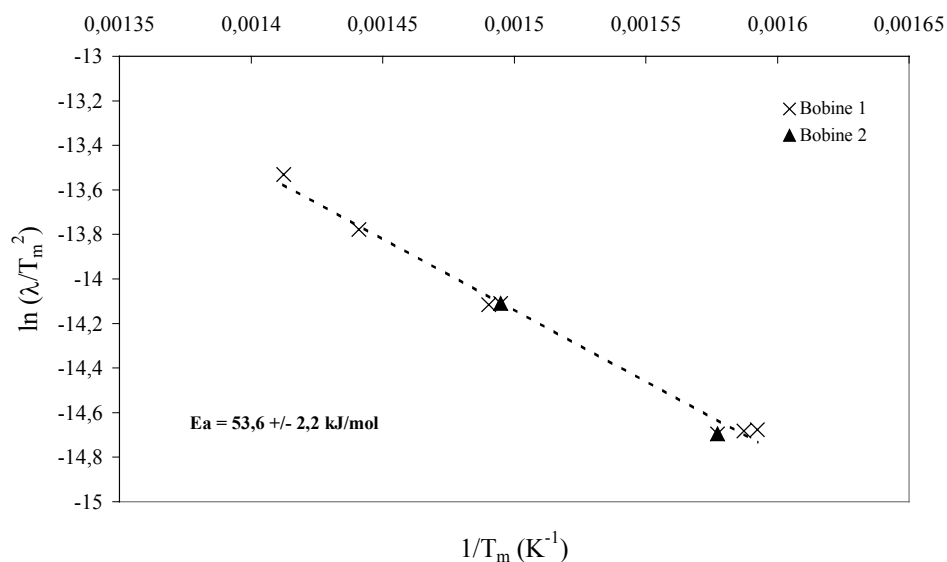


Figure III-11 : Calcul de E_a selon la méthode de Kissinger pour $\lambda = 10, 20, 30$ et 40°C/min

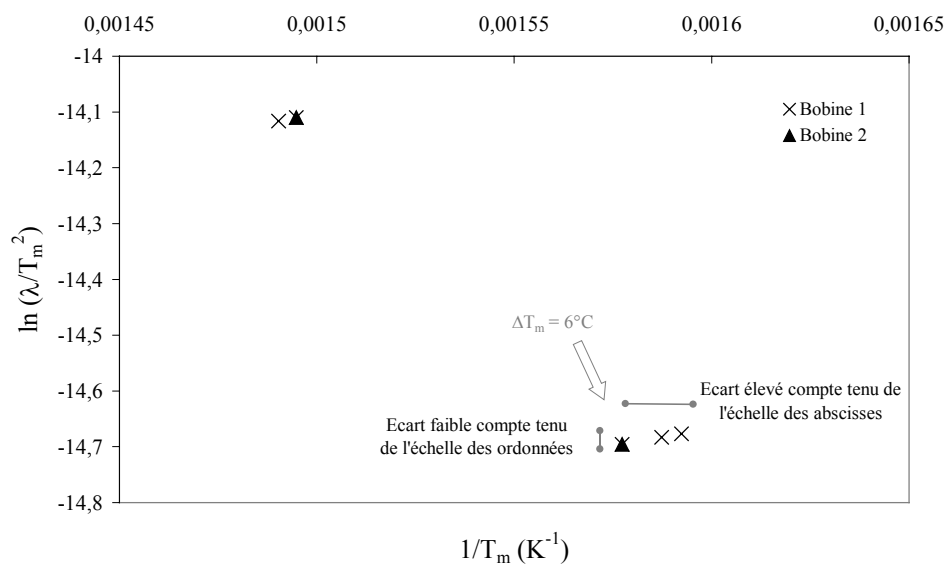


Figure III-12 : Conséquences d'une erreur de $\Delta T_m = 6^\circ\text{C}$ sur la température du taux de conversion maximal

2.1.1.2. Méthode des paramètres cinétiques invariants (Rose & al.)

Rose & al. [10] ont développé une méthode qui permet d'obtenir les valeurs réelles, et non apparentes, des paramètres cinétiques et de la cinétique de « dégradation » (ceci sera développé ultérieurement).

L'équation Eq. III-1 s'écrit ici :

$$\text{Eq. III-5} \quad \frac{d\alpha}{dt} = k_j f_j(\alpha) \quad \text{avec } k_j = A_j \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right).$$

Si λ_v est linéaire, c'est-à-dire $\lambda_v = dT/dt$, l'équation Eq. III-5 s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{f_j(\alpha)} = \frac{A_j}{\lambda_v} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) dT$$

En intégrant cette équation par la méthode de Coats & Redfern, la relation suivante est obtenue :

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv}R}{\lambda_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2,3 RT_{iv}} \quad \text{avec } g_j(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}$$

Dans ces expressions : j varie de 1 à 16 et indique le numéro de la fonction (cf. tableau en Annexe 6),

i représente le nombre de points définissant la courbe ATG,

v est le nombre de vitesses de chauffe employées (4 dans notre cas).

Le tracé de $\log\left(\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right)$ en fonction de $1/T_{iv}$, pour λ_v fixée et j variant de 1 à 16, permet de déterminer 16v couples (A_{jv}, E_{jv}) , c'est-à-dire un couple par fonction f_j étudiée et vitesse λ_v . En reportant les couples (A_{jv}, E_{jv}) sur un graphe $\log(A_{jv})$ en fonction E_{jv} pour un λ_v fixé, un effet de compensation est observé (cf. Figure III-13) et la relation :

$$\log(A_{jv}) = B_v + l_v E_{jv}$$

permet de déterminer v couples (B_v, l_v) où $B_v = \log k_v$ et $l_v = 1/(2,3 RT_v)$.

Finalement, le tracé de B_v en fonction de l_v conduit à une droite d'équation :

$$B_v = \log A - E l_v$$

c'est-à-dire aux paramètres cinétiques invariants A et E du système étudié (cf. Figure III-14). Ainsi, par cette méthode $E_a = 53,6 \pm 22,8 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est fort proche de celle trouvée précédemment par la méthode de Kissinger. Faut-il voir là le fait du hasard ?

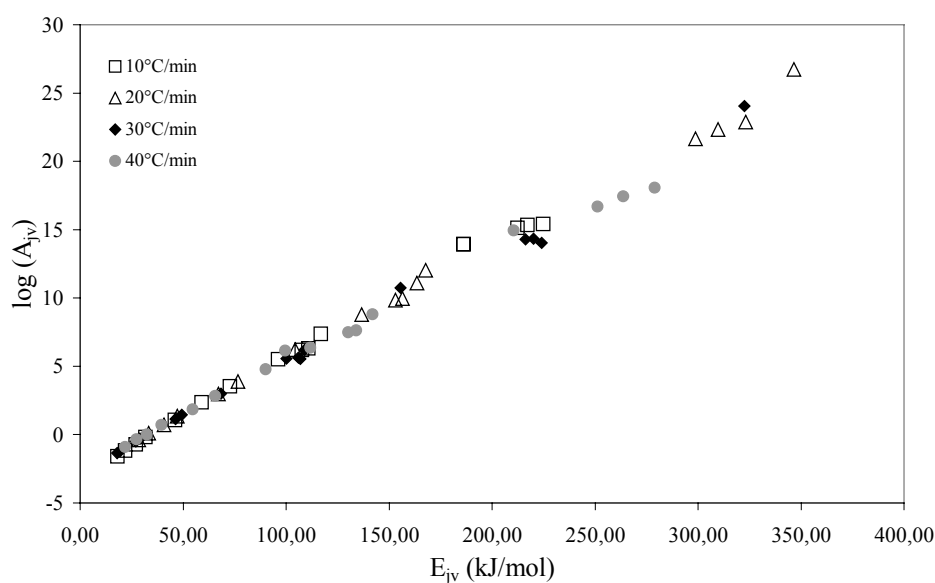


Figure III-13 : Effet de compensation pour $\lambda = 10, 20, 30$ et 40°C/min

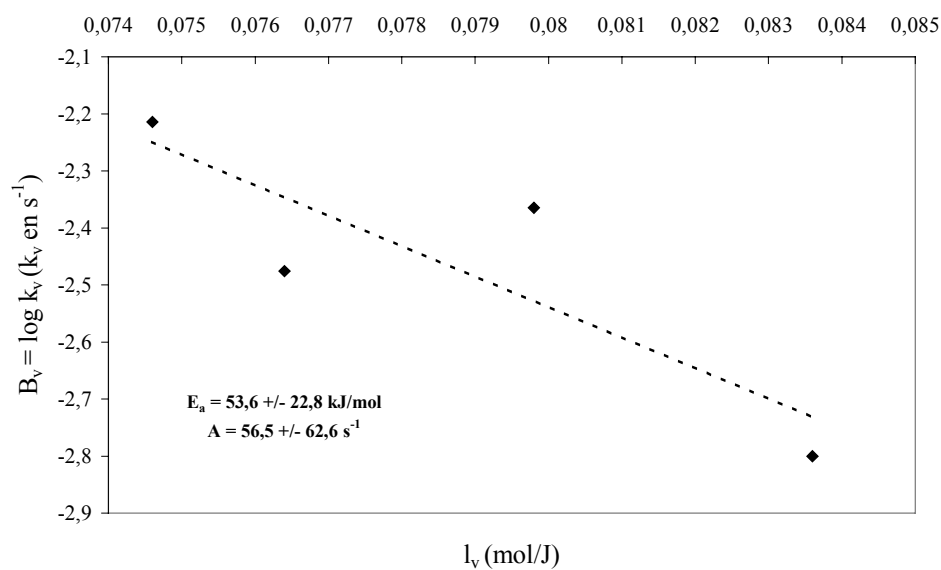


Figure III-14 : Détermination des paramètres cinétiques invariants pour $\lambda = 10, 20, 30$ et 40°C/min

2.1.2. Méthode isotherme

Un cycle isotherme se compose d'une chauffe rapide ($\lambda = 100^\circ\text{C/min}$) et d'un palier en température de longue durée (cf. Figure III-15), cette méthode peut donc être qualifiée de quasi-isotherme. Nous allons transformer ce cycle en un cycle isotherme et pour cela nous allons utiliser l'équivalence temps/température (cf. Annexe 7). Pour que cette méthode soit valable, il faut que le temps équivalent, t_e^* , correspondant à la montée en température, soit négligeable devant le temps de

palier isotherme, t_p , et que la perte en masse durant ce temps soit négligeable devant la perte en masse du désensimage total.

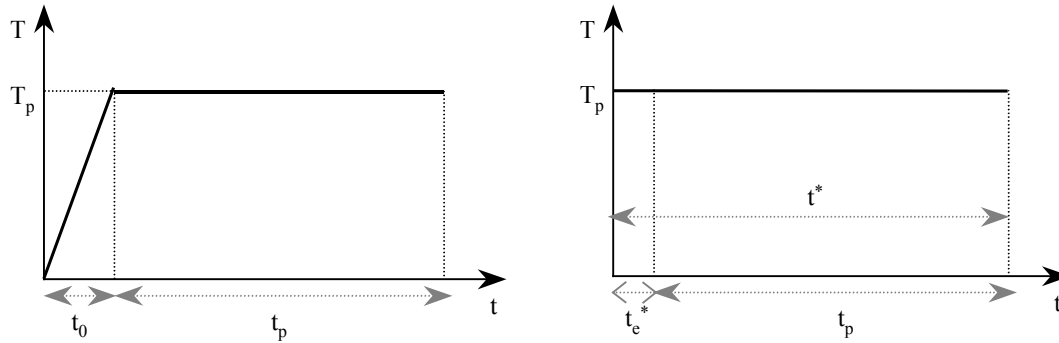


Figure III-15 : Transformation du cycle quasi-isotherme en un cycle isotherme équivalent

Les ATG isothermes réalisées à 225, 240, 250 et 260°C sont représentées en Figure III-16. Au vu de ces courbes, nous pouvons écrire la cinétique de désensimage sous la forme suivante :

$$Eq. III-6 \quad f\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) = g(\alpha) = k \cdot t^* = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \cdot t^* \quad \text{avec } t^* = t_e^* + t_p$$

Nous pouvons évidemment remplacer t_e^* par son expression $t_e^* = \frac{RT_p^2}{E_a \lambda}$ mais cela reviendrait, d'une certaine manière, à appliquer la méthode anisotherme.

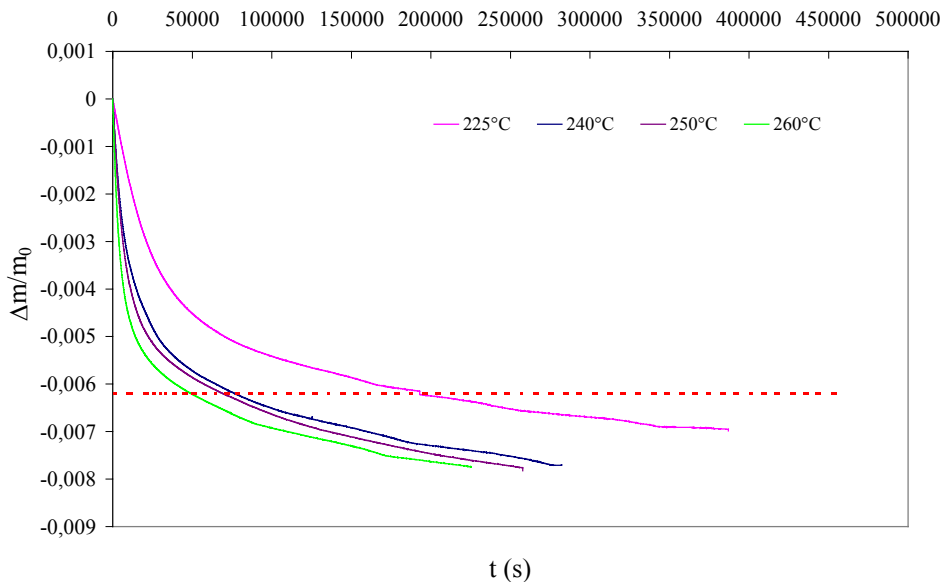


Figure III-16 : ATG isothermes réalisées sur fibres T700S – 1 % d'ensimage

Nous choisissons donc des temps de palier très longs associés à des températures faibles (cf. Tableau III-3, qui montre également que le taux de conversion en fin de la rampe de chauffe est petit devant 1), de façon à ce que t_e^* soit négligeable devant t_p . Ainsi l'expression Eq. III-6 s'écrit :

Eq. III-7
$$f\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) = g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \cdot t_p$$

Pour une perte en masse donnée, $\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) = cste$ soit $\alpha = cste$, le membre de gauche de l'équation

Eq. III-7 est constant, c'est-à-dire que : $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) t_p = cste$, ou encore :

$$\ln(t_p) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln cste$$

En fixant la perte en masse, le tracé de $\ln(t_p)$ en fonction de $1/T_p$ pour différentes valeurs de T_p permet de déterminer E_a .

T_p (°C)	t_p (s)	t_0 (s)	α_0
225	387000	2000	0,05
240	317850	2125	0,08
250	257650	1716	0,15
260	225250	1550	0,17

Tableau III-3 : Valeurs de t_p , t_0 et du taux de conversion, α_0 , à la fin de la rampe de chauffe à $\lambda = 100^\circ\text{C/min}$ pour les cycles isothermes

Les résultats obtenus pour une perte en masse correspondant au désensimage total de la mèche (i.e. 0,62 % ou un taux de conversion égal à 1) sont représentés Figure III-17 et donnent $E_a = 83,2 \pm 15,8 \text{ kJ/mol}$.

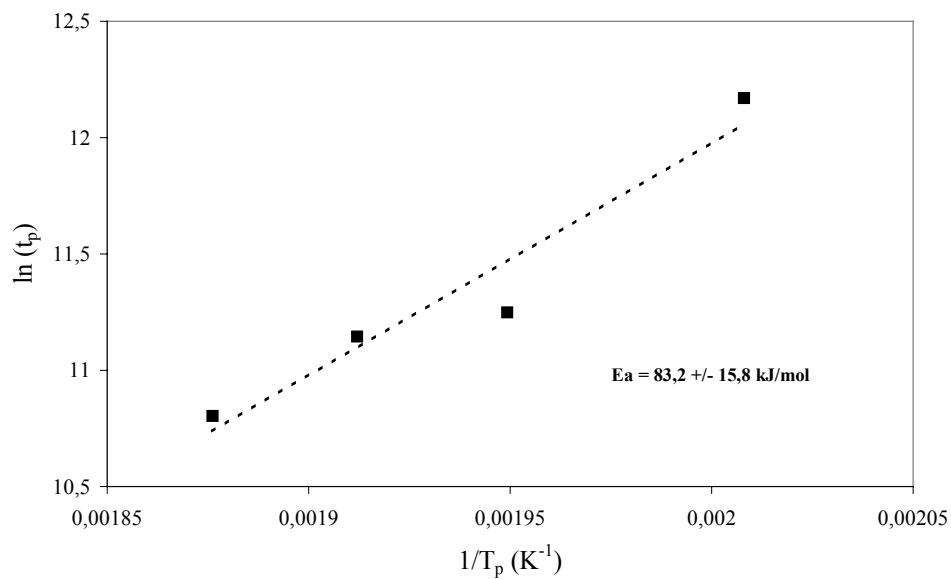


Figure III-17 : Calcul de E_a selon la méthode isotherme

Si une méthode analogue à celle de Flynn & Wall (*cf. Annexe 5*) est utilisée, c'est-à-dire une moyenne des énergies d'activation pour des pourcentages de désensimage variant entre -0,1 % et -0,62 %, alors $E_a = 100 \pm 14,3 \text{ kJ/mol}$, soit presque le double de celle trouvée par la méthode anisotherme.

2.1.3. Discussion

Dans le *Tableau III-4* sont récapitulés les résultats obtenus par les différentes méthodes pour les quatre vitesses de chauffe 10, 20, 30 et 40°C/min en ce qui concerne les ATG anisothermes et pour les quatre températures 225, 240, 250 et 260 °C pour les ATG isothermes.

	Méthode utilisée	E_a (kJ/mol)	Domaine de validation
Anisothermes	Boland & al. (<i>Annexe 5</i>)	51 ± 3 (début) 54,4 ± 3,4 (fin)	$\frac{2 RT}{E_a} \ll 1$ non validée
	Flynn & Wall (<i>Annexe 5</i>)	62,3 ± 6	$\frac{E_a}{RT} \geq 20$ non validée
	Kissinger	53,6 ± 2,2	Inexistant
			Vérifie $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$ pour $\alpha_m = cste$
	Paramètres cinétiques invariants (Rose & al.)	53,6 ± 22,8	Inexistant
	Isotherme	100 ± 14,3	$t_e^* \ll t_p$ correspondant au domaine de température $T_p \in [225^\circ\text{C} ; 260^\circ\text{C}]$

Tableau III-4 : Récapitulatif des valeurs de E_a déterminées par les différentes méthodes (les quatre premières méthodes reposent sur une approche anisotherme alors que la dernière méthode repose sur une approche isotherme)

Le seul renseignement que nous avons pu obtenir du fournisseur de fibres est que l'ensimage est une résine époxy modifiée par une base bis-phénol A. Nous pouvons donc penser qu'il s'agit d'une résine à base de DGEBA (diglycidylether du bisphénol A). D'après la littérature, l'énergie d'activation du phénomène de dégradation d'un époxy à base de DGEBA a des valeurs très différentes selon les agents de réticulation. Selon Rose & al., un époxy de type DGEBA réticulé par une polyamine a une énergie d'activation pour sa dégradation comprise entre 43 et 138 kJ/mol [10]. Selon Patel & al., une résine époxy à base de DGEBA réticulée par une diamine et élaborée avec différents diluants réactifs a une énergie d'activation pour sa dégradation variant entre 38 et 84,5 kJ/mol [11]. **Les énergies d'activation que nous obtenons pour notre ensimage**, et ce quelle que soit la méthode, **correspondent à ces ordres de grandeur** (*cf. Tableau III-4*).

Les deux premières méthodes anisothermes (Boland et Flynn) reposent sur des critères de validation qui ne sont pas vérifiés dans notre cas. Aussi, on peut s'interroger sur les valeurs obtenues par les

méthodes de Rose et de Kissinger qui n'admettent aucun critère de validation. En effet, ces valeurs sont égales à celles obtenues par les deux premières méthodes anisothermes. Entre la méthode de Kissinger et celle de Rose, l'erreur commise n'est toutefois pas la même, puisqu'elle varie d'un ordre de grandeur. Aussi, **des quatre méthodes anisothermes étudiées, seule la méthode de Kissinger nous apparaît comme la plus conforme**. On peut alors maintenant confronter cette valeur issue de la méthode anisotherme à celle obtenue par la méthode isotherme. La différence obtenue entre ces deux valeurs doit nous interpeller. En effet, si Barral & al. [12] trouvent des énergies d'activation différentes selon les méthodes (113,4 kJ/mol avec la méthode de Flynn & Wall, 107,4 kJ/mol avec celle de Kissinger et 101,6 kJ/mol avec la méthode isotherme), elles restent cependant du même ordre de grandeur ne connaissant pas la dispersion des mesures. La différence conséquente observée dans le cas présent peut s'expliquer par le fait que les domaines de température couverts par les ATG anisothermes et isothermes sont différents. En isotherme, le désensimage a lieu entre 225°C et 260°C, alors qu'en anisotherme, il a lieu entre 257°C et 559°C (*cf. Tableau III-1*).

Suite à cette constatation, l'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger sur un plus large domaine de température n'est certainement pas représentative du même phénomène de désensimage qu'en isotherme. Ceci a d'ailleurs été mis en évidence par Buch [13] dans ses travaux sur la dégradation thermique d'un adhésif époxyde. L'énergie d'activation donne en effet accès aux paramètres cinétiques de l'étape limitante du processus de dégradation qui peut varier selon les conditions expérimentales (pression, température, atmosphère) et donc selon que l'on travaille en anisotherme ou en isotherme. Toutefois, **compte-tenu des écarts-types** que nous obtenons sur nos mesures, **nous pouvons considérer les valeurs obtenues avec les méthodes anisothermes** (Kissinger ou même Rose) **proches de celle obtenue en isotherme. Le mécanisme responsable du désensimage serait donc le même en anisotherme ou en isotherme** malgré des gammes de températures étudiées différentes.

2.2. Détermination de la fonction : $f(\alpha)$

Dans un premier temps, nous déterminerons la fonction $f(\alpha)$ et choisirons l'énergie d'activation qui décrit le mieux notre processus de désensimage, puis nous vérifierons que celle-ci permet de décrire convenablement les isothermes et anisothermes réalisés en ATG.

La littérature fait état de plusieurs méthodes pour la détermination de la cinétique de désensimage à partir d'ATG anisothermes : Rose & al. [10], Criado & al. [14] ou encore Horowitz & al. [15]. Dans ce paragraphe, seule la méthode de Criado est détaillée, la méthode de Rose & al. se trouve en *Annexe 8*.

2.2.1. Méthode « totalement » anisotherme, $E_a = 53,6 \text{ kJ/mol}$

La méthode de Criado & al. permet de déterminer la cinétique de désensimaging à partir d'une ATG anisotherme, l'énergie d'activation du phénomène étant connue. Elle se base sur une courbe « maîtresse », c'est-à-dire une courbe caractéristique indépendante des conditions opératoires, qu'il est facile d'obtenir à partir de données expérimentales.

La loi cinétique s'écrit :

$$\text{Eq. III-1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

$$\text{soit :} \quad dg(\alpha) = \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dt$$

$$\text{et peut s'intégrer en :} \quad g(\alpha) = [g(\alpha)]_0^\alpha = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dt$$

avec $g(0) = 0$ (ce qui interdit le modèle cinétique du type réaction d'ordre en *Annexe 6*),

soit encore :

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\lambda R} \exp(-x) \frac{\Pi(x)}{x} \quad \text{avec } x = \frac{E_a}{RT}$$

L'expression de $\Pi(x)$ utilisée par Criado & al. est celle de Senum & Yang :

$$\Pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$

La fonction suivante peut être définie :

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\lambda} \Pi(x) T = f(\alpha) g(\alpha)$$

Les fonctions $z(\alpha)$ calculées pour différentes fonctions $f(\alpha)$ connues (*cf. Annexe 6*) sont reportées sur un graphique, de même que les données expérimentales pour quatre vitesses de chauffe puisque nous connaissons E_a (53,6 kJ/mol). La loi cinétique est définie par la meilleure approximation des données d'ATG. Nous trouvons ainsi que la fonction $f(\alpha)$ qui décrit le mieux les ATG anisothermes (étude faite pour λ variant de 1 à 80°C/min bien que la *Figure III-18* ne montre que quatre vitesses de chauffe) est :

$$f(\alpha) = A_{1/3} = 3 \cdot (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{0,66}$$

La valeur de la constante pré-exponentielle A de l'Eq. III-1, permettant la meilleure approximation du taux de conversion α par la fonction $A_{1/3}$, est alors déterminée pour chacune des vitesses de chauffe grâce au logiciel Excel (*cf. Tableau III-5*).

Il apparaît clairement que A varie avec λ (cf. Figure III-19). Il n'est pas ici possible de prendre la valeur moyenne ($64,2 \pm 22,3 \text{ s}^{-1}$) puisque A admet un écart-type de près du tiers de sa valeur pour l'intervalle de vitesses de chauffe étudiées. La loi cinétique semblerait donc s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-53600}{RT}\right) A_{1/3}(\alpha)$$

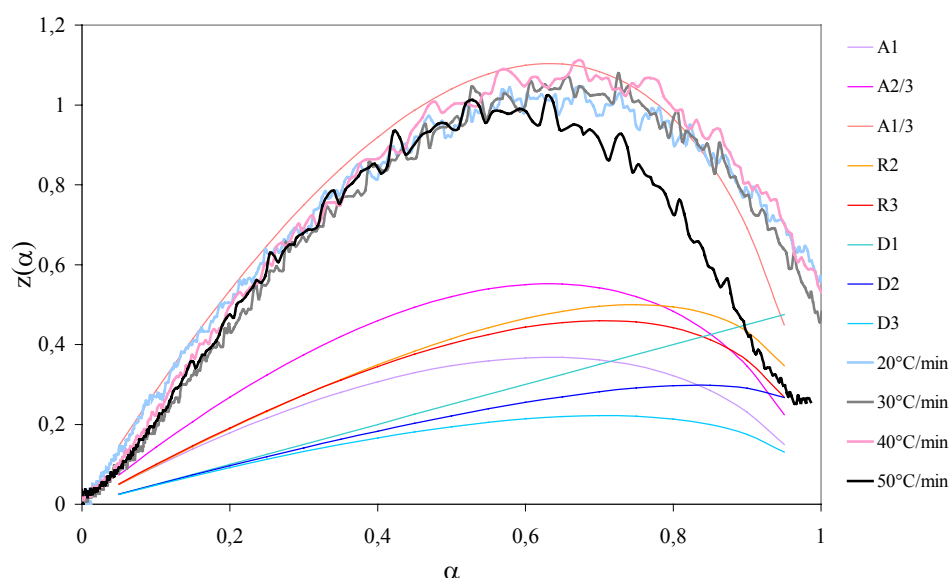


Figure III-18 : Détermination de la fonction cinétique $f(\alpha)$ au travers de la fonction $z(\alpha)$ par la méthode de Criado pour $\lambda = 20, 30, 40$ et 50°C/min et $E_a = 53,6 \text{ kJ/mol}$

λ ($^\circ\text{C/min}$)	A (s^{-1})
1	28
10	72,5
20	94,7
30	83,5
40	87,6
50	53,3
60	51
80	43,2

Tableau III-5 : Valeurs de A pour les ATG anisothermes à $\lambda = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 80°C/min approximées par la fonction cinétique $A_{1/3}$

La Figure III-19 montre que la fonction $A(\lambda)$ n'est pas monotone et est donc complexe à déterminer analytiquement. Comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe 2.1.3. p.114, les valeurs de l'énergie d'activation déterminées avec les méthodes anisothermes ou la méthode isotherme sont proches, si l'on tient compte de l'écart-type relativement élevé (20 % de la valeur de E_a en

isotherme, par exemple). Aussi, nous allons développer cette méthode de Criado & al. pour la valeur de E_a déterminée par la méthode isotherme (~ 100 kJ/mol).

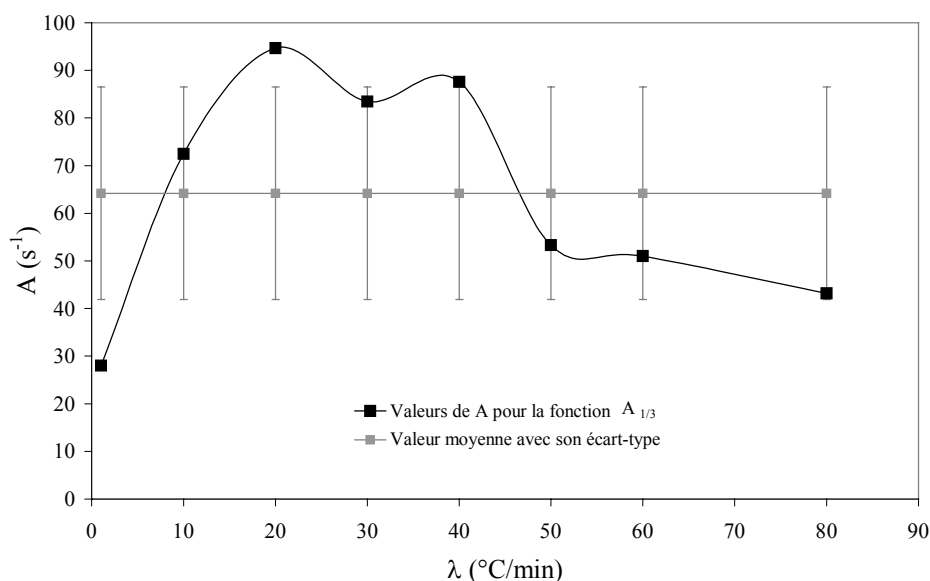


Figure III-19 : Evolution de A avec λ pour $f(\alpha) = A_{1/3}$

2.2.2. Méthode anisotherme avec $E_a = 100$ kJ/mol

De la même façon que précédemment, les fonctions $z(\alpha)$ calculées pour différentes fonctions $f(\alpha)$ connues (cf. Annexe 6) sont reportées sur un graphique avec les données expérimentales pour quatre vitesses de chauffe ($\lambda = 20, 30, 40$ et 50°C/min , l'étude ayant été faite pour les huit vitesses de chauffe) (cf. Figure III-20). Cette fois-ci l'énergie d'activation est prise égale à la valeur déterminée par la méthode isotherme ($E_a = 100$ kJ/mol). La loi cinétique est définie par la meilleure approximation des données d'ATG. Nous trouvons ainsi que la fonction $f(\alpha)$ qui décrit le mieux les ATG anisothermes est :

$$f(\alpha) = A_{2/3} = 1,5 \cdot (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{0,33}$$

Il est à noter que nous trouvons le **même type de mécanisme** (cf. Annexe 6) de « **nucléation et croissance de germes** » qu'en utilisant l'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger anisotherme ($E_a = 53,6$ kJ/mol), seul l'exposant change $\frac{1}{3}$ au lieu de $\frac{2}{3}$. On peut toutefois s'interroger sur la véracité d'un tel mécanisme « nucléation et croissance de germes » dans le cas d'un désensimaging.

La valeur de la constante pré-exponentielle A , permettant la meilleure approximation du taux de conversion α par la fonction $A_{2/3}$, est déterminée pour chacune des vitesses de chauffe grâce au logiciel Excel (cf. Tableau III-6). Nous observons une fois encore que A varie avec λ et qu'il est

impossible d'en prendre la valeur moyenne ($5,52 \pm 3,95.10^5 \text{ s}^{-1}$) puisque A admet une différence d'environ une décade pour l'intervalle de vitesses de chauffe étudiées.

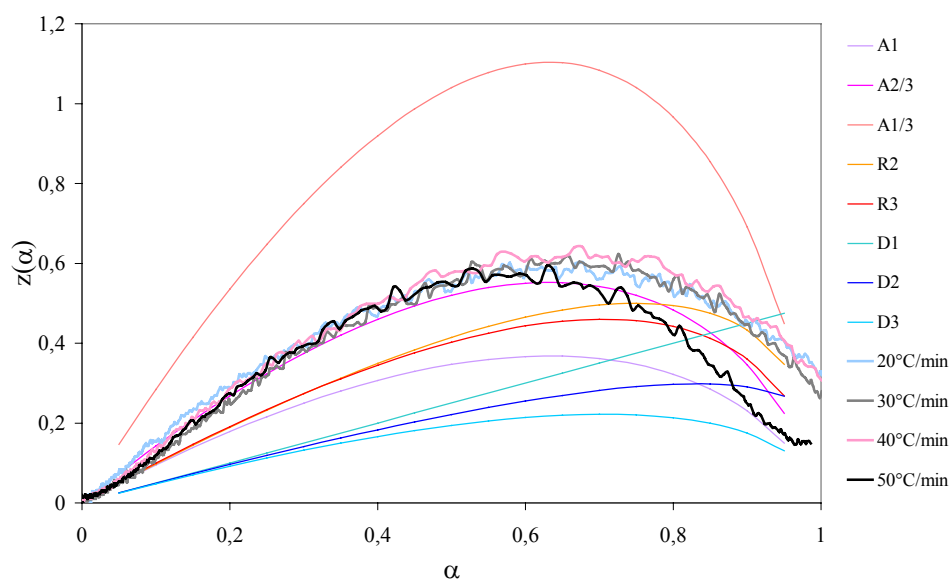


Figure III-20 : Détermination de la fonction cinétique $f(\alpha)$ au travers de la fonction $z(\alpha)$ par la méthode de Criado pour $\lambda = 20, 30, 40$ et 50°C/min et $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$

λ ($^\circ\text{C/min}$)	A (s^{-1})
1	$1,19.10^6$
10	$1,05.10^6$
20	$8,03.10^5$
30	$5,2.10^5$
40	$4,34.10^5$
50	$1,75.10^5$
60	$1,34.10^5$
80	$1,07.10^5$

Tableau III-6 : Valeurs de A pour les ATG anisothermes à $\lambda = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 80°C/min approximées par la fonction cinétique $A_{2/3}$

D'après la Figure III-21, une fonction exponentielle semble retranscrire convenablement l'évolution des valeurs de A déterminées pour chaque vitesse de chauffe, qui sont répertoriées dans le Tableau III-6. Le logiciel Kaléidagraphe nous permet de déterminer plus précisément la fonction $A(\lambda)$.

$$A(\lambda) = 1,31.10^6 \exp(-0,0305 \cdot \lambda)$$

où λ est exprimée en $^\circ\text{C/min}$.

Notons que cette expression n'est valable que dans un domaine restreint de vitesses de chauffe : de 10°C/min à 100°C/min. De plus, pour $\lambda \rightarrow +\infty$, on a choisi de faire en sorte que $A(+\infty)$ tend vers 0 correspondant à une vitesse de désensimage nulle.

On verra, d'après la Figure III-22, que si la fonction $A(\lambda)$ sous-estime la valeur trouvée expérimentalement (par exemple pour $\lambda = 40^\circ\text{C/min}$), les valeurs mesurées de α sont sous-estimées par la fonction cinétique. Inversement, si la fonction $A(\lambda)$ surestime la valeur expérimentale ($\lambda = 50^\circ\text{C/min}$) les valeurs mesurées de α sont surestimées.

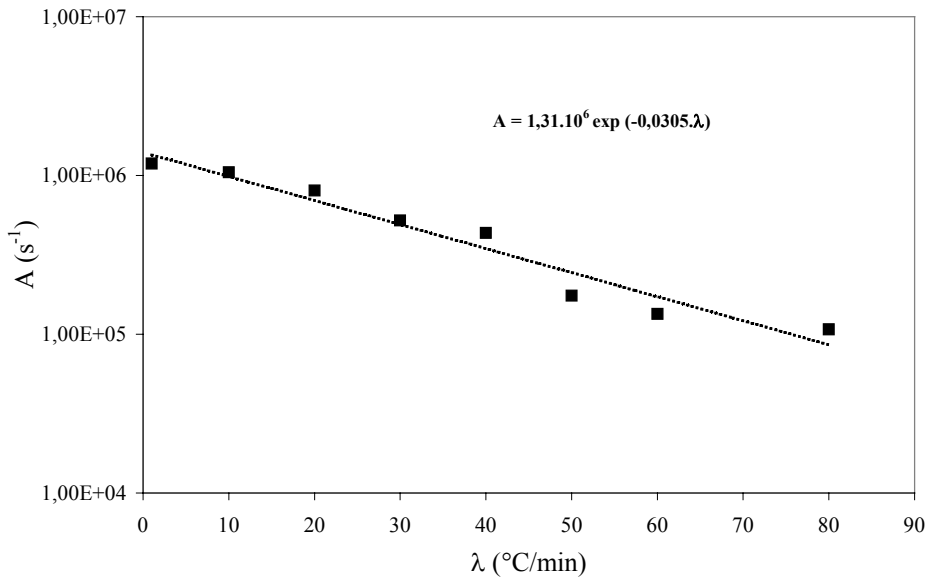


Figure III-21 : Evolution de A avec λ pour $f(\alpha) = A_{2/3}$

2.3. Approximation des anisothermes et isothermes

La fonction cinétique décrivant le désensimage et qui est valable dans un intervalle étroit de vitesse de chauffe [10°C/min ; 100°C/min] est donc :

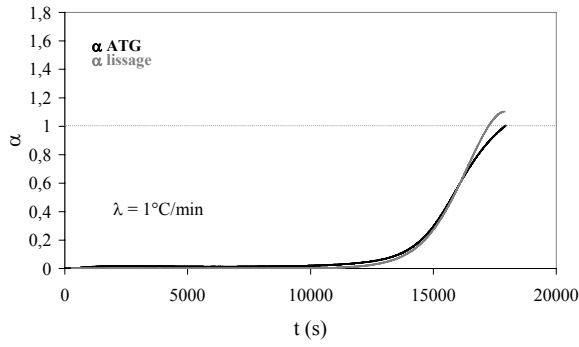
Eq. III-8

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{2/3}(\alpha)$$

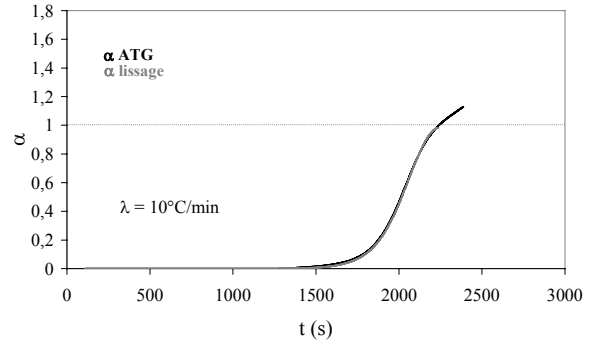
$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,31 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0,0305 \cdot \lambda) \cdot \exp\left(\frac{-100000}{RT}\right) \cdot 1,5 \times (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{0,33}$$

où λ est en °C/min, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T en K et α sans dimension.

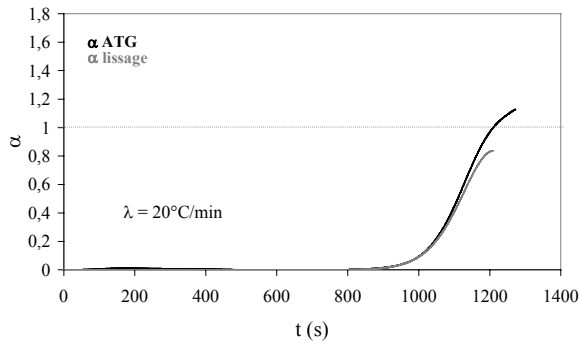
Nous pouvons alors vérifier sur la Figure III-22 que les ATG anisothermes traduites en taux de conversion sont convenablement décrites par l'équation Eq. III-8 après intégration.



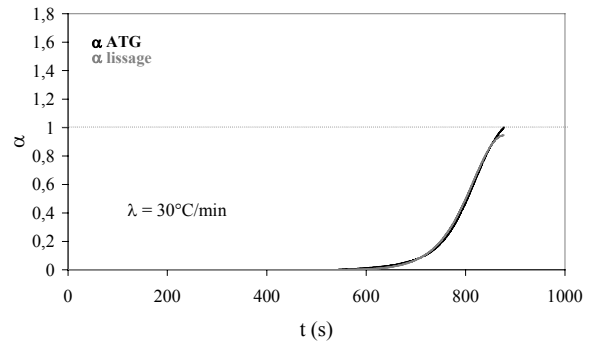
(a)



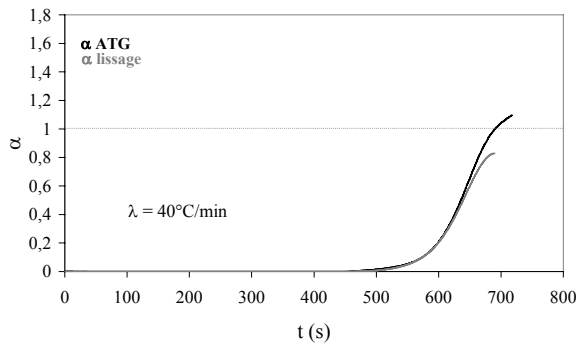
(b)



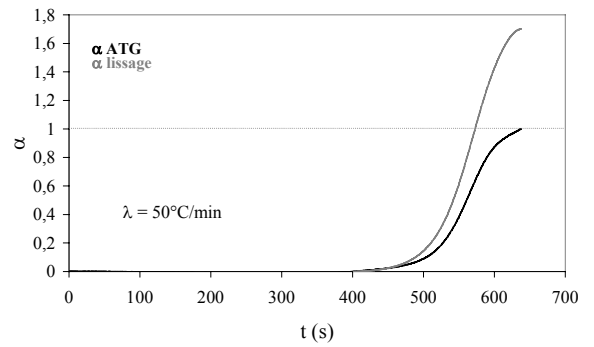
(c)



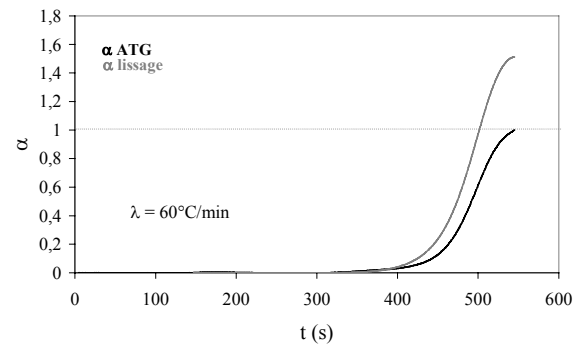
(d)



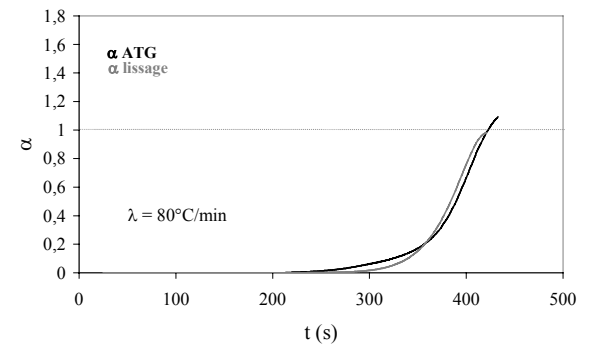
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure III-22 : Approximation de l'ATG anisotherme par la fonction cinétique définie par Eq. III-8 pour différentes vitesses de chauffe λ : 1°C/min (a), 10°C/min (b), 20°C/min (c), 30°C/min (d), 40°C/min (e), 50°C/min (f), 60°C/min (g), 80°C/min (h)

Pour $\lambda = 50$ et $60^\circ\text{C}/\text{min}$, la fonction cinétique définie ci-dessus surestime l'évolution de α expérimentale, ce qui s'explique par la valeur de $A(\lambda)$ surestimée par la fonction définie au *paragraphe 2.2.2. p.118*. Ce la démontre que la fonction $A(\lambda)$ doit approximer au mieux les valeurs expérimentales, au risque d'observer des différences importantes entre les valeurs de α mesurées et calculées.

Le *Tableau III-7* prouve que les valeurs de fin de désensimage pour les ATG anisothermes sont bien retranscrites par la fonction cinétique définie ci-dessus avec toutefois une légère différence pour la valeur de α à saturation.

λ ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T_{fin} ATG ($^\circ\text{C}$)	T_{fin} « fittage » ($^\circ\text{C}$)
1	310 pour $\alpha = 1$	318 pour $\alpha = 1,10$
10	376 pour $\alpha = 1$	391 pour $\alpha = 0,98$
20	415 pour $\alpha = 1$	416 pour $\alpha = 0,84$
30	440 pour $\alpha = 1$	446 pour $\alpha = 0,95$
40	459 pour $\alpha = 1$	465 pour $\alpha = 0,83$

Tableau III-7 : Température de fin de désensimage déduite de l'ATG anisotherme et de l'approximation avec la fonction cinétique définie pour les vitesses de chauffe de 1, 10, 20, 30 et $40^\circ\text{C}/\text{min}$

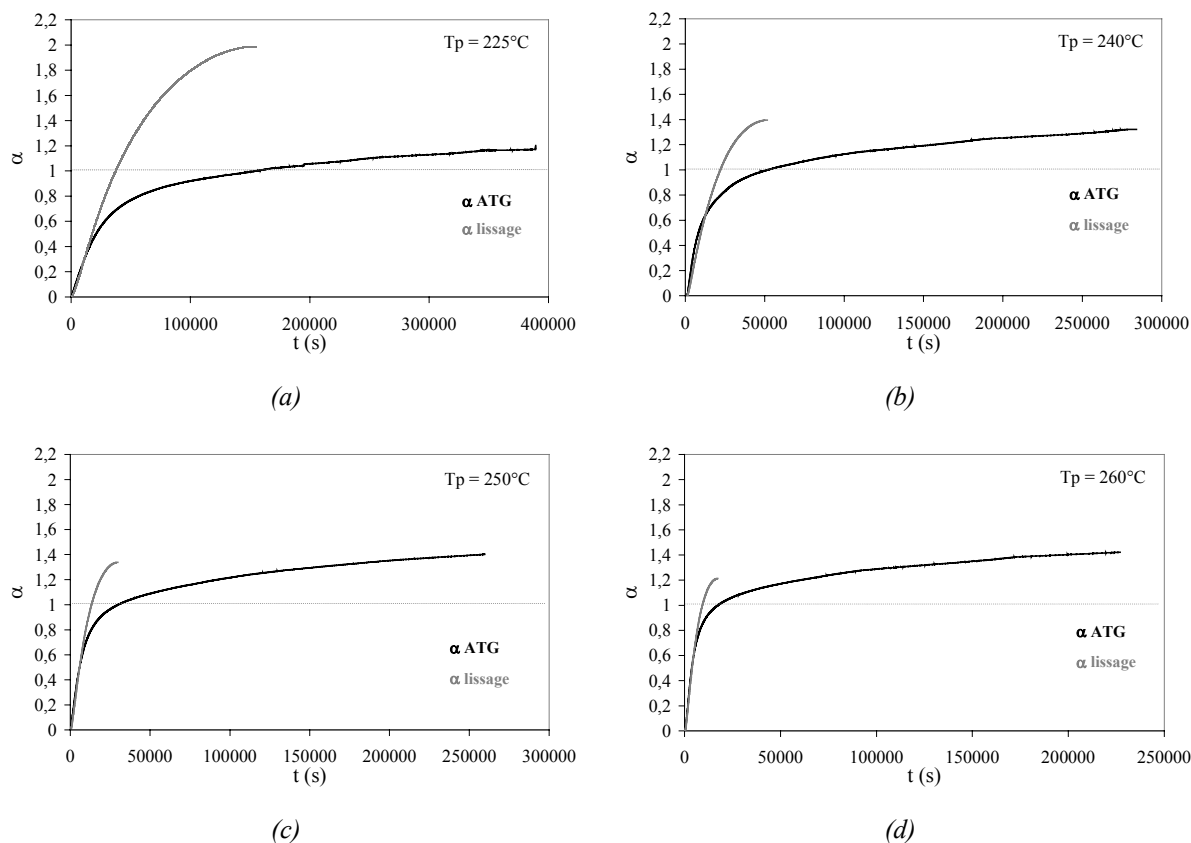


Figure III-23 : Approximation de l'ATG isotherme par la fonction cinétique définie par Eq. III-8 pour différentes températures de palier, T_p : 225°C (a), 240°C (b), 250°C (c), 260°C (d)

Contrairement aux ATG anisothermes, les ATG isothermes traduites en taux de conversion sont mal décrites par l'intégration de l'équation Eq. III-8 (cf. Figure III-23). Si la pente de début du processus de désensimage est bien retranscrite, il n'en est pas de même pour la valeur de α à saturation, qui est largement surestimée, en particulier pour $T_p = 225^\circ\text{C}$. Rappelons que nous avons utilisé une méthode anisotherme pour déterminer la fonction $f(\alpha)$, or rigoureusement pour décrire les isothermes nous devrions utiliser une méthode isotherme pour déterminer $f(\alpha)$ (cf. Annexe 9). Toutefois, le modèle de désensimage étant développé dans le but de prendre en compte les gradients de température dynamiques de la mèche de fibres circulant sur le pilote, seule l'approche anisotherme nous intéresse. Nous ne nous attarderons donc pas sur l'approximation des cinétiques déduites des isothermes.

2.4. Influence des paramètres cinétiques

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de cette deuxième partie p.106, les paramètres cinétiques à déterminer sont au nombre de trois, à savoir : A , E_a et $f(\alpha)$, i.e. la valeur de l'exposant n intervenant dans l'expression $f(\alpha)$. La fonction cinétique étant maintenant définie par la relation Eq. III-8, il est intéressant d'étudier l'influence de ces trois paramètres sur l'approximation d'une ATG anisotherme. Les valeurs caractéristiques de la courbe $\alpha(t)$ à retranscrire convenablement sont : le temps de début de désensimage, la pente caractéristique du processus de désensimage et la valeur à saturation (i.e. correspondant à $\alpha = 1$ en ATG). Il a été choisi de faire cette étude sur l'ATG anisotherme à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les valeurs de A , E_a et n sont modifiées indépendamment, le reste de l'expression cinétique étant conservée.

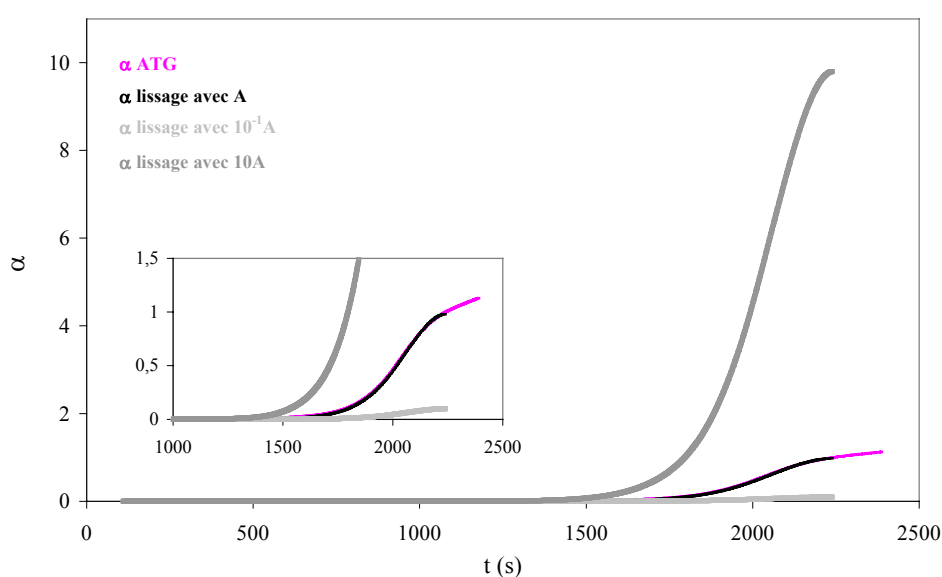


Figure III-24 : Influence de A sur l'approximation de l'anisotherme à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ par la fonction cinétique définie par Eq. III-8

La Figure III-24 représente l'approximation de l'ATG anisotherme à 10°C/min avec la valeur « normale » de A et cette valeur divisée par 10 ou multipliée par 10. Il est clair que A influence les trois valeurs caractéristiques de la courbe $\alpha(t)$. Dans l'encart de la Figure III-24, il apparaît que le temps de début de désensimage est peu influencé (écart inférieur à 200 s entre les extrema). Par contre, la pente et la valeur de α à saturation sont fortement influencées.

La Figure III-25, quant à elle, montre que l'énergie d'activation du processus de désensimage a une forte influence sur les trois valeurs caractéristiques de la courbe $\alpha(t)$. Une énergie d'activation plus faible conduit à un temps de début de désensimage plus faible, à une pente plus importante et à une valeur de α à saturation largement surestimée.

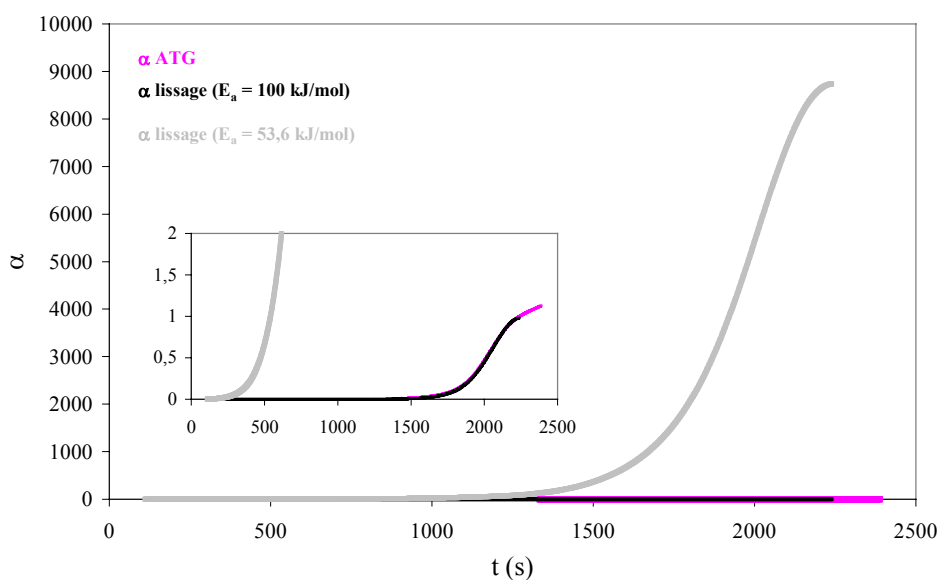


Figure III-25 : Influence de E_a sur l'approximation de l'anisotherme à 10°C/min par la fonction cinétique définie par Eq. III-8

L'influence de n (cf. Figure III-26) est moins marquée. Le temps de début de désensimage est bien retranscrit, la pente du phénomène de désensimage également. Seul la valeur à saturation de α diminue quand n augmente.

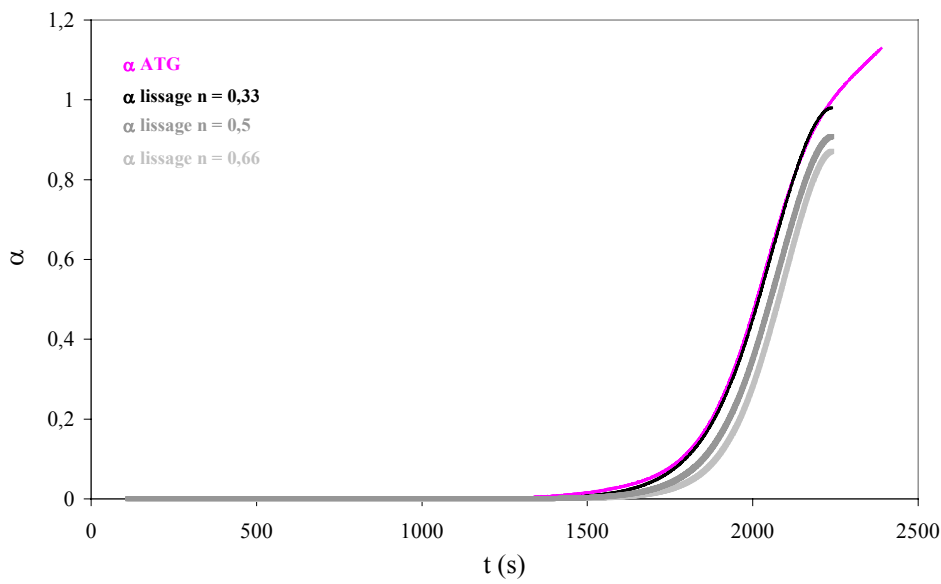


Figure III-26 : Influence de n sur l'approximation de l'anisotherme à 10°C/min par la fonction cinétique définie par Eq. III-8

Une synthèse de l'influence des paramètres cinétiques est donnée dans le *Tableau III-8*.

Effets	sur $d\alpha/dt$	sur α à saturation	sur temps de début de désensimage
A croissant	↗	↗	↘ faiblement
E_a croissant	Forte ↘	Forte ↘	Forte ↗
n croissant	inchangé	↘	inchangé

Tableau III-8 : Récapitulatif de l'influence de A , E_a et n sur les valeurs caractéristiques de la courbe $\alpha(t)$

3. APPLICATION AU DESENSIMAGE DYNAMIQUE SUR PILOTE

Dans cette troisième partie sont regroupés différents résultats obtenus en désensimant les fibres avec le pilote (désensimage dynamique).

Dans un premier temps, nous discutons des différents fours de désensimage étudiés au laboratoire et de la méthode plasma utilisée par un des partenaires du projet, pour le désensimage des fibres. Dans un second temps, sont décrits les essais réalisés en vue de la construction d'un diagramme « pratique » reliant les paramètres technologiques (température du four et vitesse de défilement) au degré de désensimage (total ou partiel), et à la dégradation des fibres. Enfin, les diagrammes de désensimage « statique » (déduts des ATG anisothermes) et « dynamique » (déduts des essais sur pilote) sont construits et commentés. Ces diagrammes mettent en évidence les trois domaines caractéristiques du désensimage des fibres.

3.1. Différents moyens de désensimage thermique

Tout d'abord deux types de four sont testés : four à résistance et four à radiation. Les fibres désensimées sont ensuite caractérisées. Dans cette partie, seront également exposés les résultats obtenus par les partenaires avec le procédé plasma APNEP. Ces différents résultats seront finalement comparés et le four le plus prometteur sera choisi.

3.1.1. Les fours

3.1.1.1. Matériels disponibles au laboratoire

Deux types de four ont été utilisés : un four à résistance et un four à radiation. En effet, ces fours ne chauffent pas les fibres de la même manière. Le four à résistance fournit une chaleur diffuse et répartie dans toute l'enceinte, alors que le four à radiation concentre la chaleur en un point focal. De plus, deux fours à résistance de longueur différente montés en série ont été étudiés et ce dans l'idée qu'un traitement plus long (temps de séjour dans le four) mais moins violent (température du four plus faible) serait préférable pour la conservation des propriétés mécaniques des fibres.

Le ou les fours à résistance utilisés sont tubulaires verticaux et font 45 cm de longueur. Pour des questions de disponibilité au laboratoire, un four plus long (90 cm) est en fait constitué de deux fours de 45 cm montés en série. Dans ce cas, la régulation est faite en deux points, situés au milieu de chacun des fours. Ceci explique en partie l'allure des profils de température des fibres de la *Figure III-35*.

Le four à radiation (ou à image) de puissance variable se présente comme suit. Les parois internes du four, polies miroir, sont constituées par deux ellipses dont les grands axes sont alignés : un des deux foyers de chaque ellipse est superposé au centre du four et constitue la partie chaude du four. Aux deux autres foyers restant sont placées des lampes halogènes de 1000 W.

Différentes conditions (puissance du four, vitesse de défilement) ont ainsi été déterminées.

Dans tous les cas, le traitement des fibres se fait sous air, on s'attend donc à retrouver les deux phénomènes étudiés précédemment, à savoir le désensimage et la dégradation des fibres.

3.1.1.2. Caractérisation des fibres désensimées

A cette étape de l'étude, à vitesse de défilement fixée, nous cherchons la température ou la puissance la plus faible pour laquelle visuellement le désensimage semble total. Cette totalité du désensimage étant ensuite vérifiée par ATG. Nous nous attendons donc à des températures de four relativement élevées, puisque les ATG anisothermes ont montré que les températures caractéristiques du désensimage (début et fin) augmentent quand la vitesse de chauffe augmente (*cf. Tableau III-1*).

La perte de masse due à l'ensimage et évaluée ensuite par ATG anisotherme, est inférieure ou égale à 0,05 % pour toutes les conditions de désensimage étudiées. Ce qui veut dire que l'on a éliminé au moins 92 % de l'ensimage. Nous considérons donc que le désensimage est total.

Dans le but de caractériser les fibres désensimées, des essais de traction sur monofilaments, ainsi que des observations au MEB de la surface des fibres ont été effectuées.

a) Essais de traction sur monofilaments

Les résultats des essais sont présentés dans le *Tableau III-9*.

Dans tous les cas, les fibres sont dégradées. Dans la dernière colonne du *Tableau III-9*, est répertorié le taux de dégradation (i) des fibres pour chacune des conditions de désensimage, c'est-à-dire la perte de résistance en traction. **Les fibres désensimées au four à radiation sont les plus dégradées mécaniquement avec un taux de 60 %**, viennent ensuite les fibres désensimées dans le **four à résistance de 45 cm de long** avec un **taux de 45 %**. Celles qui sont le moins dégradées, avec un **taux de 35 %**, ont été désensimées dans le **four à résistance de 90 cm de long**. Ce classement est également observable sur la *Figure III-27* représentant les distributions de Weibull pour différentes conditions de désensimage, les vitesses de défilement étant équivalentes (1,5 m/min et 2 m/min). Nous

$$(i) \text{ taux de dégradation mécanique} = \frac{\text{perte de résistance des fibres}}{\text{résistance des fibres brutes ensimées}}$$

confirmons donc l'hypothèse qu'un **traitement plus long et moins violent** (température plus basse et diffuse mais non localisée) **limite la dégradation des fibres**.

Les modules de Weibull ne nous permettent pas de distinguer les différentes conditions de désensimage. En effet, pour un module de 5, l'intervalle de confiance à 90% est 3,5 / 7,2 pour 20 échantillons testés et 3,9 / 6,3 pour 40 échantillons testés [16]. Par contre, nous pouvons vérifier que **le module de Weibull se situe bien dans la gamme indiquée dans la littérature pour les fibres de carbone** : entre 5 et 6 pour des fibres de 8 μm de diamètre et une longueur de jauge de 1 à 50 mm [17]. D'après ces références, la dispersion en taille des défauts semble équivalente pour toutes les conditions.

La dégradation mécanique des fibres étant importante nous pouvons penser que le diamètre s'en trouve diminué, or ce n'est pas le cas. Lors des mesures par interférométrie laser pour le dépouillement des essais de traction, **nous n'avons pas noté de diminution du diamètre** (de $7,1 \pm 0,3\mu\text{m}$ à $7,3 \pm 0,35 \mu\text{m}$ selon les conditions). Ceci provient sans doute du fait que la dégradation des fibres est localisée. Aussi, pour s'en assurer, des observations au MEB ont été entreprises.

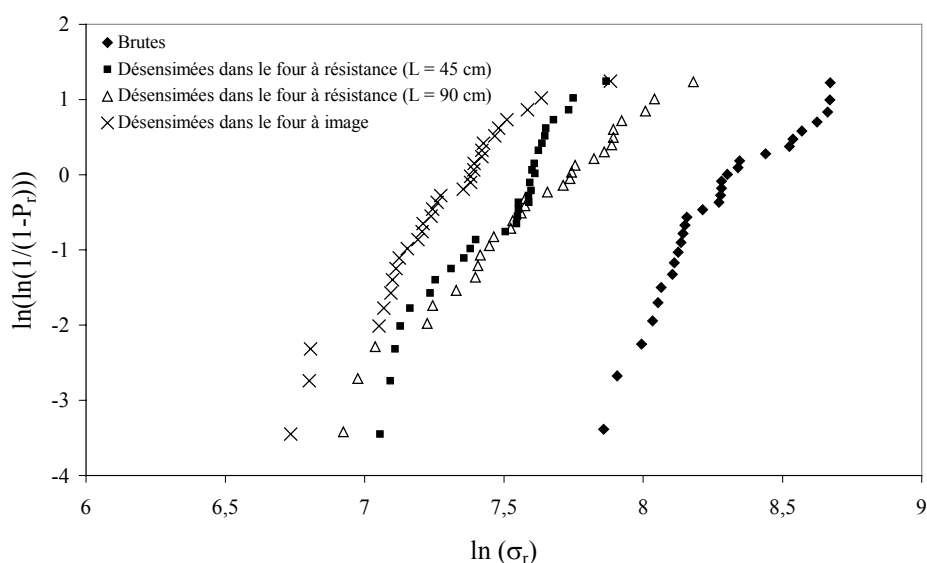


Figure III-27 : Distributions de Weibull des fibres T700S – 1 % brutes et désensimées avec les différents fours

Références	Conditions expérimentales	Temps de séjour dans le four (s)	Paramètres de Weibull			Taux de dégradation mécanique des fibres (%)
			m	σ_r (MPa)	σ_0 (MPa.m ^{1/m})	
Brutes	Expérimental	/	3	4120 *	1205	/
Désensimées dans un four à résistance (L = 45 cm)	0,5 m/min 625°C	54	4	2208	871	46,4
	1,5 m/min 700°C	18	5	1974✓	938	52,1
	2,5 m/min 725°C	10,8	5,5	2374	1209	42,4
	3,5 m/min 750°C	7,7	6	2244	1209	45,5
Désensimées dans un four à résistance (L = 90 cm)	1,5 m/min 650°C	36	3,5	2441✓	854	40,7
	3 m/min 690°C	18	5	2800	1339	32,1
	5 m/min 720°C	10,8	4	2367	942	32,8
	8 m/min 760°C	6,7	4,5	2667	1176	35,3
Désensimées dans un four à radiation	0,5 m/min 20 V	/	4	1648	653	60
	2 m/min 70 V	/	4	1672✓	664	59,4
	4 m/min 100 V	/	5	1792	856	56,5
	6 m/min 125 V	/	5	1573	751	61,8

Pour chaque condition, 32 mono-filaments ont été testés

* : Donnée fabricant : $\sigma_r = 4900$ MPa

✓ : Utilisé pour la distribution de Weibull (Figure III-27)

Tableau III-9 : Essais de traction sur monofilaments T700S – 1% désensimés avec les différents fours

b) Microscopie électronique à balayage

Ainsi, pour les fibres désensimées au **four à résistance**, de **petits trous ou piqûres sont observés en surface** (cf. Figure III-28 et Figure III-29). Ce phénomène est cependant rare et nous observons le plus souvent des filaments intacts. Ces piqûres peuvent s'aligner et former un sillon. De plus, **certains filaments semblent plus striés dans l'axe de la fibre que les filaments bruts de réception**. Pour les fibres désensimées au four à radiation (cf. Figure III-30), les défauts sont plus nombreux et de plus grandes tailles. Toutefois, les filaments ne semblent pas plus striés que ceux bruts de réception.

Ces types de défauts ne sont pas surprenant. Selon la littérature [18], les piqûres apparaissent lors de traitement de dégradation sous air à température élevée et ce, lors des premières étapes du processus de dégradation. Pour des fibres ex-PAN dégradées sous air entre 400°C et 600°C, Donnet & Bansal observèrent également que les piqûres s'alignaient et coalesçaient sous forme de rainures ou sillons. De même, sur la surface de certaines fibres dégradées, des stries parallèles à l'axe de la fibre étaient observées. Ces défauts de surface sont caractéristiques d'une dégradation du carbone par oxydation.

Il semble donc que **le désensimage soit un phénomène non-homogène** et ce à double titre. D'une part, le désensimage est inhomogène d'un filament à l'autre, puisque certains filaments présentent des piqûres alors que d'autres sont intacts. Les fibres au cœur de la mèche semblent moins dégradées que les fibres à la périphérie de la mèche. D'autre part, sur un même filament, la dégradation peut être inhomogène, puisqu'il est observé des piqûres à la surface de la fibre et non une dégradation uniforme. Ceci peut s'expliquer par le fait que **la dégradation a lieu préférentiellement sur les sites actifs de la fibre** [6].

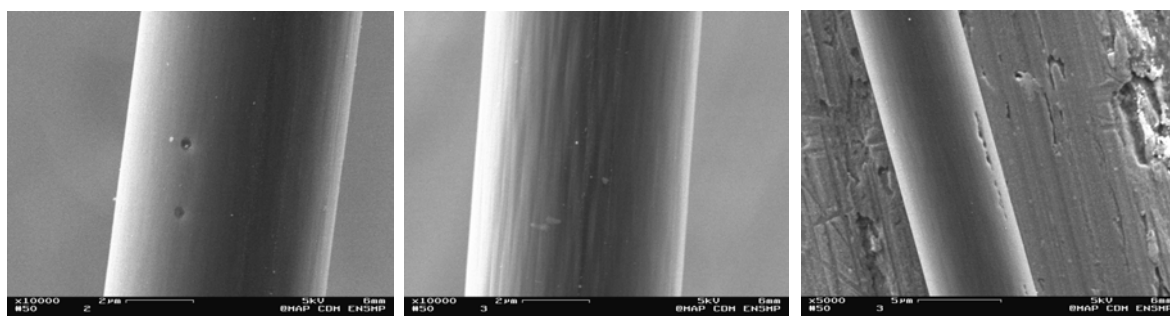


Figure III-28 : Fibres T700S – 1 % désensimées au four à résistance ($L = 45$ cm)

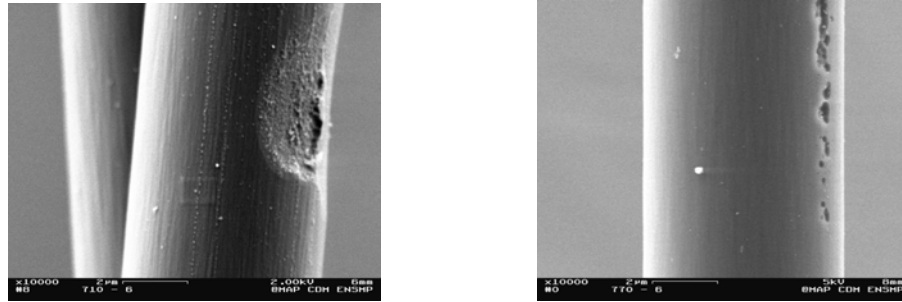


Figure III-29 : Fibres T700S – 1 % désensimées au four à résistance ($L = 90$ cm)

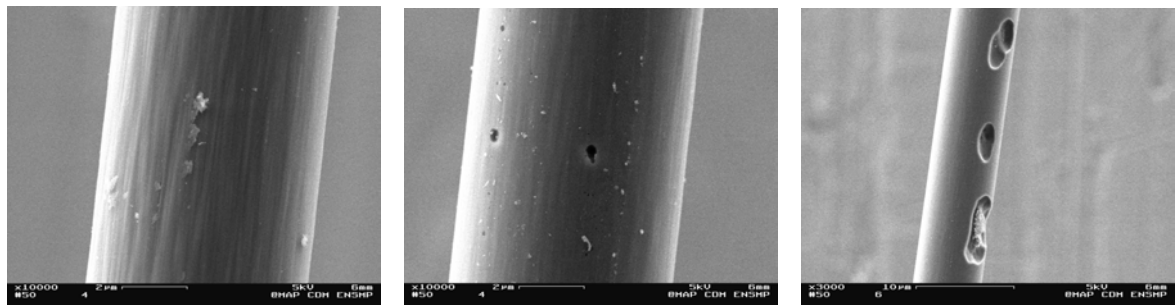


Figure III-30 : Fibres T700S – 1 % désensimées au four à radiation

3.1.2. Désensimage APNEP (par EATL, partenaire du projet)

Le procédé plasma développé, ou APNEP, est alimenté par micro-ondes et fonctionne sous pression atmosphérique, ce qui permet de travailler en continu. Comme il a été dit précédemment (*cf. I-1.2.2.*), le plasma est repoussé hors de la cavité par un flux contrôlé d'azote (*cf. Figure III-31*). Les fibres circulent dans une pièce en T à vitesse variable, cette pièce étant située hors de la cavité micro-ondes. Les paramètres « procédé » sont la vitesse de défilement des fibres et le débit d'azote repoussant le plasma. Dans ce procédé, **le désensimage se fait sous atmosphère inerte**, la dégradation des fibres devrait être fortement limitée par rapport au désensimage pratiqué dans nos fours et ce malgré les hautes températures atteintes par le procédé plasma (entre 700°C et 1000°C selon les conditions).

Nous avons reçu deux lots de fibres ainsi traitées. Dans le premier cas (lot 1), la chambre micro-ondes n'étant pas refroidie, seules de faibles longueurs de fibres désensimées ont pu être obtenues. L'azote utilisé était pur à 99,99 %. Dans le second cas (lot 2), la chambre micro-ondes étant refroidie, des longueurs de fibres de l'ordre de 35m ont pu être traitées. Par contre, l'azote utilisé contenait 5 % d'oxygène. **Il a été contrôlé par des ATG anisothermes que les fibres désensimées par le procédé APNEP étaient totalement désensimées** (perte en masse due à l'ensimage inférieure

à 0,05 %). Ces deux lots de fibres ont été caractérisés en traction à partir d'essais sur monofilaments, puis observés au MEB.

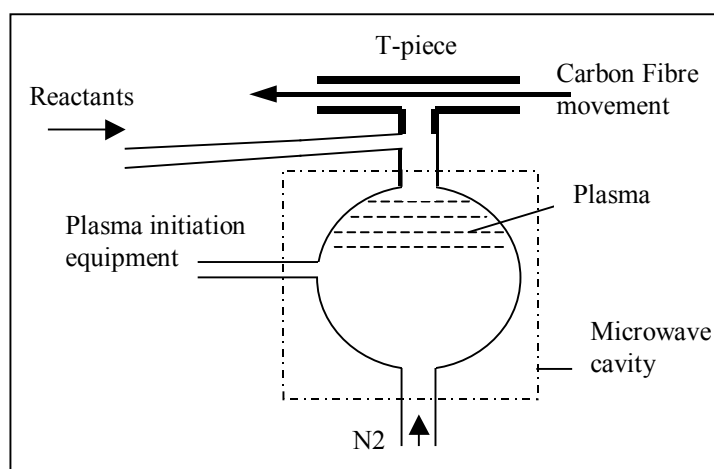


Figure III-31 : Principe du procédé plasma APNEP

Pour chaque condition expérimentale, une vingtaine de fibres est testée en traction et la contrainte à la rupture indiquée est la moyenne avec son écart-type (*cf. Tableau III-10*) (la longueur de jauge est alors de 20 mm et les résultats ne sont pas traités par la statistique de Weibull par notre partenaire). Nous pouvons donc observer que **la présence d'oxygène est très dégradante pour les fibres et ce même en faible quantité, puisque la résistance à la traction peut être divisée par deux : 1690 MPa pour le second lot au lieu de 3750 MPa pour le premier lot.**

Références	Vitesse de défilement (m/min)	σ_r (MPa)
Brutes	/	3890 ± 270
N ₂ (99,99 %)	Lot 1-A	3600 ± 750
	Lot 1-B	3750 ± 500
N ₂ + 5 % O ₂	Lot 2	1690 ± 100

Tableau III-10 : Résultats des essais de traction sur fibres T700S – 1 % désensimées APNEP

Pour les fibres du second lot, nous observons le même type de défauts que sur les fibres désensimées par nos soins : des piqûres sont présentes à la surface des fibres (*cf. Figure III-32*).

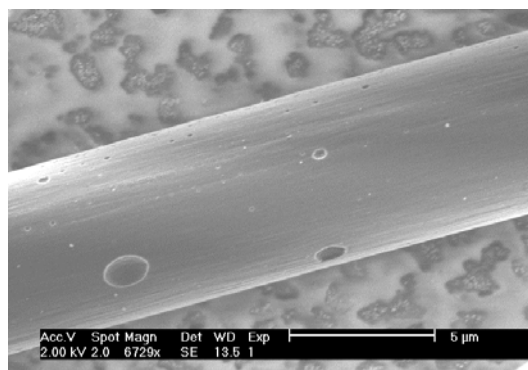


Figure III-32 : Fibre T700S – 1 % désensimée APNEP

3.1.3. Commentaires – Choix du four

D'après la littérature, **la résistance d'une fibre ex-PAN chute quand elle est soumise à un traitement à haute température à cause de défauts présents en surface et en volume dans la fibre**. Ces défauts sont représentés par des **fissures des plans de base, ou fissures de Mrosowski**, qui limitent la résistance des fibres. Ces fissures sont généralement alignées le long de l'axe des fibres [17].

La chute de résistance en traction est aisément explicable à la vue des défauts de surface observés au MEB. Les fibres montrant les plus gros défauts sont également celles qui présentent l'abattement en traction le plus élevé, à savoir les fibres désensimées au four à radiation. Ces constatations sont en accord avec la littérature [19] : des défauts de volume de 2 μm à 3 μm et des défauts de surface de 1 μm à 3 μm limitent la résistance en traction entre 1,4 GPa et 2,1 GPa, alors que des défauts de 0,7 μm à 2 μm permettent de maintenir une résistance entre 2,1 GPa et 2,8 GPa. Toutefois, aucune diminution de module de Weibull est à noter. Ceci peut provenir du fait que nous ne tenons pas compte de l'acuité des défauts. Dans notre calcul, nous utilisons un diamètre moyen, i.e. une section, qui est inchangée même après dégradation de la fibre, alors que localement la section varie.

Au vu de ces résultats, nous avons opté pour le four à résistance de 90 cm en ce qui concerne notre pilote. Le procédé APNEP donnant de bien meilleurs résultats si toutefois une pureté suffisante d'azote est utilisée, le partenaire EA-Technology va donc tenter d'optimiser son procédé pour obtenir une résistance à la traction maximale sur de grandes longueurs de fibres.

3.2. Essais en vue de la construction du diagramme « pratique »

Pour l'industriel, nous ne pouvons nous contenter d'un critère de désensimage visuel, c'est pourquoi nous voulons établir un diagramme regroupant les paramètres « procédé » de cette première étape et permettant de délimiter les domaines de non-désensimage, désensimage et dégradation des fibres. Dans cette optique, nous avons réalisé des essais de désensimage en continu sur le pilote, l'étape d'infiltration étant neutralisée. Pour être dans les conditions les plus proches de l'élaboration, après passage dans le four de désensimage, la mèche circule dans la cuve thermostatée contenant uniquement de l'eau distillée à 20°C, puis est séchée dans le four de séchage (maintenu entre 400 et 600°C selon la vitesse de défilement) de la seconde étape. A température de four de désensimage fixée, trois vitesses de défilement ont été testées et quatre températures différentes du four ont été choisies (650°C, 690°C, 720°C et 760°C). Ainsi, douze conditions de désensimage ont été expérimentées décrivant un large domaine de vitesses de défilement. Pour chacune de ces douze

conditions, des ATG anisothermes ont permis de quantifier le désensimage et l'évolution de la contrainte à la rupture des fibres a été suivie par des essais de traction sur monofilaments. De plus, le profil thermique de la mèche a été déterminé par la procédure décrite au paragraphe II.3.2.1.. Seuls, les résultats obtenus pour une température de four de 650°C sont ici présentés, les résultats pour les trois autres températures du four sont reportés en *Annexe 10*.

3.2.1. Quantification du désensimage

Des ATG anisothermes à 10°C/min réalisées sur la mèche désensimée à 650°C avec trois vitesses de défilement (*cf. Figure III-33*), montrent une perte en masse entre 70°C et 100°C pour la vitesse la plus lente. Vu la gamme de température, cette perte en masse n'est certainement pas liée au désensimage, mais fait plutôt penser à un dégagement de vapeur d'eau. La perte en masse caractéristique d'un désensimage à 10°C/min sous air se produit entre 320°C et 380°C (*cf. Tableau III-1*). Dans le cas présent, après un désensimage sur pilote à 650°C, la perte en masse évaluée par ATG est inférieure à 0,05 % quelle que soit la vitesse du procédé (*cf. Tableau III-11*).

Les trois vitesses de défilement (0,5 ; 1,5 et 3 m/min à 650°C) ont été choisies de telle sorte que pour la vitesse la plus faible il y ait de visu désensimage et dégradation des fibres, que la vitesse moyenne représente la vitesse optimale pour un désensimage total de la mèche sans dégradation et que pour la vitesse rapide il n'y ait qu'un désensimage partiel. Les courbes d'ATG anisothermes ne reflètent a priori pas ces observations puisque la perte en masse résiduelle est du même ordre de grandeur pour les vitesses extrêmes (0,5 et 3 m/min). Toutefois, un agrandissement de la courbe ATG réalisée sur des fibres désensimées à 3 m/min montre un point d'inflexion vers 350°C, température à laquelle la vitesse de désensimage sous air à 10°C/min est maximale d'après Kissinger (*cf. Figure III-5 p.101 et Tableau III-2, p.108*). En revanche, les courbes de perte en masse associée aux deux autres vitesses de désensimage ne montrent pas de point d'inflexion. Nous pouvons donc penser que cette perte en masse reflète la dégradation d'un résidu d'ensimage. Cette anomalie est observable pour la vitesse de défilement la plus rapide quelle que soit la température du four envisagée (*cf. Annexe 10*).

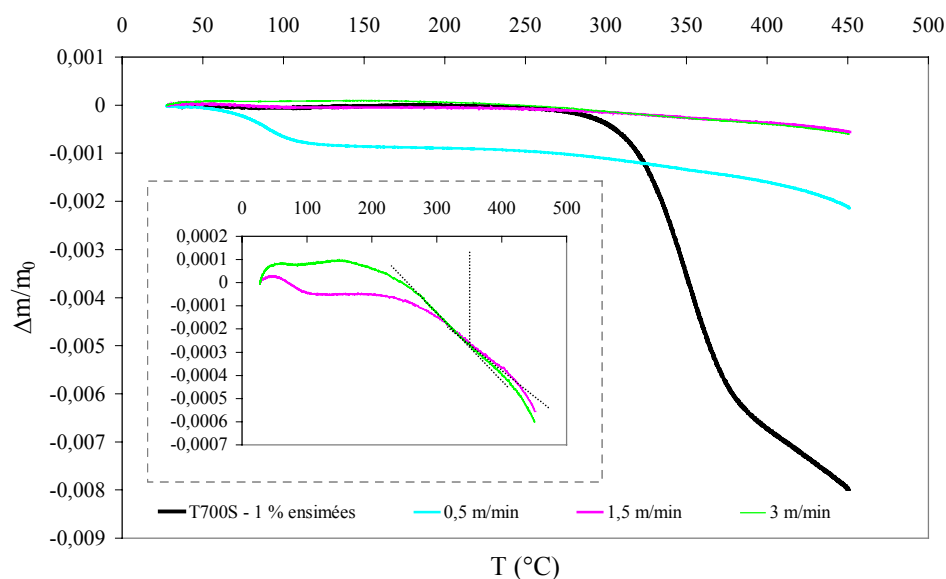


Figure III-33 : ATG anisothermes sous air à 10°C/min sur fibres T700S - 1% désensimées dans le four à résistance de 90 cm à 650°C

Conditions expérimentales		$\Delta m/m_0$ (%)
T_{four} (°C)	v (m/min)	
650	0,5	$-0,056 \pm 0,003$
	1,5	$-0,027 \pm 0,001$
	3	$-0,044 \pm 0,001$
690	1,5	$-0,050 \pm 0,002$
	3	$-0,020 \pm 0,001$
	5	$-0,054 \pm 0,004$
720	3	$-0,024 \pm 0,002$
	5	$-0,032 \pm 0,002$
	6	$-0,043 \pm 0,002$
760	6	$-0,016 \pm 0,001$
	8	$-0,018 \pm 0,001$
	10	$-0,030 \pm 0,001$

Tableau III-11 : Perte en masse entre 320 et 380°C mesurée par ATG anisotherme sous air à 10°C/min après désensimage dynamique

Revenons sur la perte en masse entre 70°C et 100°C. Elle est observée pour la vitesse la plus lente de défilement aux températures de four de 650°C, 690°C et 720°C à savoir pour des vitesses de 0,5 à 3 m/min. Pour la température de four de désensimage la plus élevée (760°C), elle disparaît et ce quelle que soit la vitesse de défilement de la mèche qui s'étend de 6 à 10 m/min. Nous

pouvons également noter que l'intensité de cette perte en masse diminue quand la température de four de séchage augmente. La littérature indique qu'un traitement d'oxydation des fibres de carbone sous air fixe, sur les sites actifs de la fibre (USB), des agents contaminants à base de liaisons C-O, C=O ou COOH [20]. L'oxygène présent à la surface des fibres peut également se trouver sous la forme d'eau, dans la fibre ou adsorbée à la surface [21]. **Nous pouvons donc attribuer cette perte en masse entre 70°C et 100°C à l'évaporation de l'eau présente en surface des fibres.** Cela n'explique toutefois pas son absence aux vitesses de défilement rapides, à moins que pour de telles vitesses l'eau de la cuve thermostatée pénètre difficilement à l'intérieur de la mèche de fibres ou qu'elle s'évapore plus facilement en raison d'une température de séchage plus importante. Les espèces adsorbées et leur quantité dépendent sans doute du temps de séjour et de la température du four.

3.2.2. Influence des paramètres « procédé » sur la dégradation des fibres

Dans le *Tableau III-12*, les valeurs de la contrainte à la rupture sont répertoriées pour chacune des douze conditions de désensimage. Dans tous les cas, une diminution de σ_r est observée ce qui veut dire que les fibres ont été dégradées par un tel traitement. Ceci n'est pas étonnant puisque l'on travaille sous air et que, comme l'ont montré les expériences de désensimage avec le procédé APNEP, une petite quantité d'oxygène est fortement dégradante. **Les paramètres optimaux du désensimage semblent être une température de four faible associée à une vitesse de défilement rapide.** Rappelons toutefois que, d'après le paragraphe précédent *III.3.2.1.*, la vitesse la plus rapide ne permet qu'un désensimage partiel.

Si nous reportons le taux de dégradation mécanique des fibres en fonction de la vitesse de défilement pour les quatre températures du four de désensimage (*cf. Figure III-34*), nous constatons que l'abattement des propriétés mécaniques des fibres diminue quand la vitesse de défilement augmente, c'est-à-dire quand le temps de séjour des fibres dans le four diminue. Pour les températures élevées (720°C et 760°C), les plus dégradantes, il semble qu'au-delà de 8 à 9 m/min le taux de dégradation mécanique atteigne un palier d'environ 30% et que le désensimage soit quasi-instantané (les domaines de non-désensimage et de dégradation se confondant). Rappelons à ce sujet que la durée de désensimage en ATG anisotherme diminuait lorsque la vitesse de chauffe augmentait (*cf. Tableau III-1 p.105*). Aussi, **au-delà de 8 m/min et donc pour une température relativement élevée, les fibres ne perdront que 30% de leurs propriétés en traction.** Il y aurait donc dégradation et désensimage instantané.

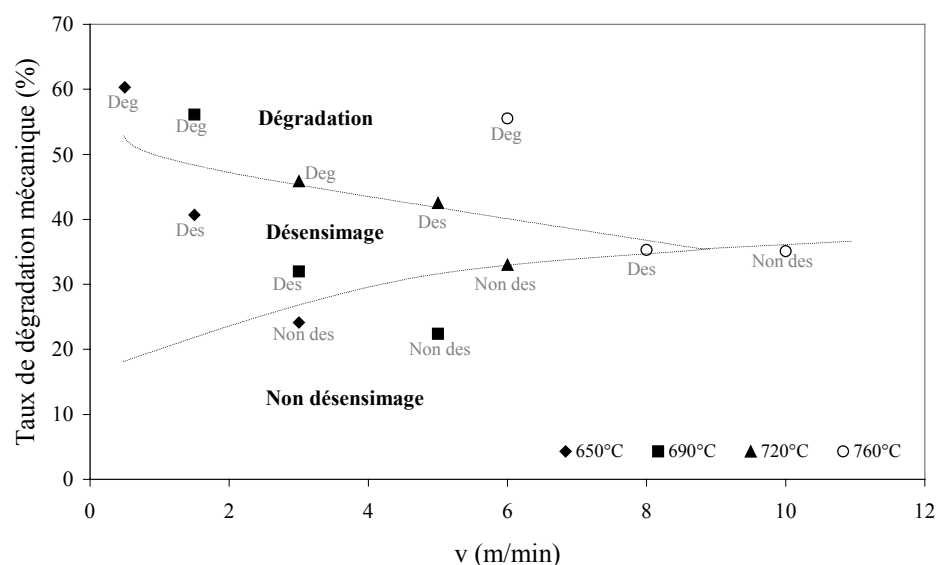


Figure III-34 : Influence de la vitesse de défilement et de la température du four de désensimage sur le taux de dégradation mécanique des fibres désensimées

Référence	Conditions expérimentales		Temps de séjour dans le four (s)	Paramètres de Weibull		
	$T_{\text{four}} (^{\circ}\text{C})$	$v \text{ (m/min)}$		m	$\sigma_r \text{ (MPa)}$	$\sigma_0 \text{ (MPa.m}^{1/m}\text{)}$
Brutes	/	/	/	3	4120	1205
Désensimées	650	0,5	108	3	1636	478
		1,5	36	3,5	2441	854
		3	18	4	3126	1246
	690	1,5	36	4	1808	720
		3	18	5	2800	1339
		5	10,8	4,5	3196	1409
	720	3	18	6	2230	1207
		5	10,8	4	2367	942
		6	9	4	2760	1098
	760	6	9	3,5	1834	640
		8	6,75	4,5	2667	1176
		10	5,4	5,5	2673	1368

Tableau III-12 : Essais de traction sur fibres T700S – 1% désensimées dans le four à résistance de 90 cm pour quatre températures différentes (650°C, 690°C, 720°C et 760°C)

3.2.3. Profils thermiques de la mèche dans les conditions de désensimage dynamique

Nous avons mesuré le profil thermique de la mèche de fibres dans les douze conditions de désensimage selon le procédé détaillé au paragraphe II.3.2.2.1.. Pour la température de four de 650°C (cf. Figure III-35), **la température de la mèche présente pratiquement le même profil que le gradient statique du four pour les deux plus faibles vitesses de défilement, avec un léger décalage vers la sortie du four. Quand la vitesse de défilement augmente, le profil thermique de la mèche « s'aplatit »** et seul un maximum est observable. Ces mêmes remarques peuvent être faites pour la température de four de 690°C. Pour les deux plus hautes températures (720°C et 790°C) : quelle que soit la vitesse de défilement, la température de la mèche présente un profil à un seul maximum fortement décalé vers la sortie du four (cf. Annexe 10).

Le tracé des profils thermiques en fonction du temps montre clairement que plus la vitesse de défilement augmente, plus la durée du séjour des fibres dans le four est courte et plus leur température maximale atteinte est faible (cf. Figure III-36).

La vitesse de chauffe de la mèche en condition de désensimage dynamique est très élevée comparée aux vitesses de chauffe accessibles en ATG anisotherme. Quand la mèche rentre dans le four, la vitesse de chauffe atteint des valeurs de **4000°C/min à 6000°C/min selon la température du four**, soit des vitesses cent fois plus élevées qu'en analyse thermogravimétrique conventionnelle. La vitesse de chauffe diminue ensuite au fur et à mesure que la mèche se rapproche de la sortie du four.

Pour les faibles vitesses de défilement, la chaleur a le temps de diffuser au cœur de la mèche et ainsi suivre parfaitement bien le gradient statique de température du four. En conséquence, le refroidissement s'amorce dans le four et se poursuit plus rapidement après la sortie. La mèche atteint alors la seconde étape du procédé, le traitement au flux, à la température ambiante et totalement désensimée, voire même dégradée.

Pour les vitesses de défilement plus élevées, la mèche atteint son maximum de température peu de temps avant la sortie du four. La chaleur diffuse moins au cœur de la mèche, d'autant plus qu'un refroidissement rapide est imposé à la mèche dès sa sortie du four. En conséquence, aux vitesses de défilement élevées, la mèche de fibres suit assez mal le profil thermique « statique » du four. Aussi, certaines portions de mèche, en particulier à cœur, ne sont donc pas totalement désensimées lorsqu'elle arrive dans la solution aqueuse de flux.

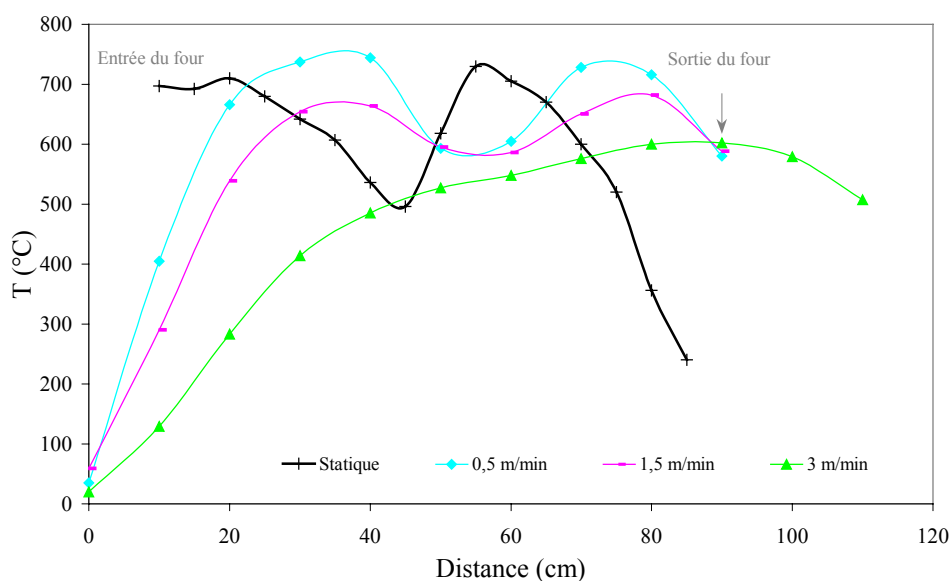


Figure III-35 : Profils thermiques des fibres T700S – 1% en fonction de la distance dans le four à résistance de 90 cm à 650°C

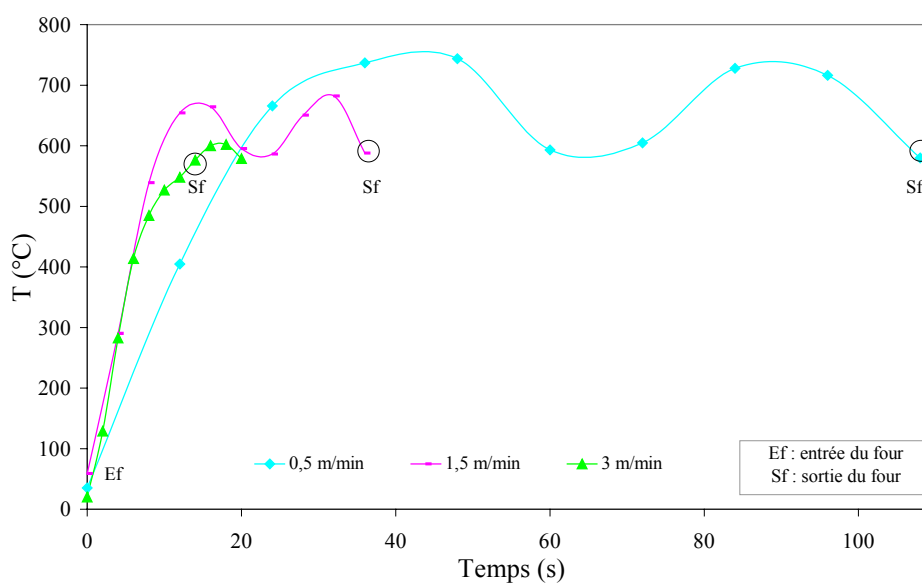


Figure III-36 : Profils thermiques des fibres T700S – 1% en fonction du temps dans le four à résistance de 90 cm à 650°C

3.3. Optimisation du désensimage

Il s'agit maintenant de construire les diagrammes « statique » et « dynamique », de les commenter et de les corréler. La discussion de ces diagrammes repose sur l'équivalence temps/température développée en *Annexe 7*, qui permet de transformer un cycle anisotherme en un cycle isotherme et d'exprimer le temps équivalent du processus de désensimage en fonction des différentes conditions étudiées.

Nous devons nous attendre à des difficultés dues entre autre à la forte variation de la gamme de vitesse de chauffe et de celle de température au passage du phénomène de désensimage en ATG et sur pilote (températures plus élevées à vitesses de chauffe plus rapides).

3.3.1. Diagramme « statique »

Nous connaissons les températures de début et de fin du phénomène de désensimage pour des vitesses de chauffe de 1°C/min à 80°C/min (cf. Tableau III-1 p.105). Nous pouvons donc tracer un diagramme vitesse de chauffe en fonction de la température et délimiter ainsi les trois domaines : non-désensimage, désensimage et dégradation des fibres (cf. Figure III-37). A partir de ce diagramme, il serait intéressant de déterminer les lois de variation des vitesses de chauffe en fonction de la température pour le début et la fin du désensimage.

Pour déterminer ces lois, nous nous sommes basés sur des observations simples. Il semble que les températures de début et de fin de désensimage suivent une loi puissance et qu'aux vitesses rapides une température palier, dite maximale ou asymptotique, soit atteinte.

Nous avons donc recherché une loi du type :

$$\lambda = -K \frac{(T_{initiale} - T)}{(T_{maximale} - T)} + 1$$

avec $T_{initiale}$ la température aux vitesses très lentes, i.e. $\lambda \rightarrow 0$ (dans le cas présent $\lambda = 1^\circ\text{C/min}$), et $T_{maximale}$ la température asymptotique aux vitesses de chauffe très rapides, i.e. $\lambda \rightarrow +\infty$. Au vu des températures de début et de fin de désensimage pour une vitesse de chauffe de 1°C/min, nous avons fixé les températures initiales à 250°C pour la température de début de désensimage et à 300°C pour la température de fin de désensimage. Les paramètres K et $T_{maximale}$ sont ensuite déterminés avec le « solver » d'Excel. Les résultats, représentés à la Figure III-37, sont :

$$\text{Eq. III-9} \quad \lambda = -55,11 \cdot \frac{250 - T_{\text{début}}}{629,4 - T_{\text{début}}} + 1 \quad \text{pour le début du désensimage}$$

$$\text{Eq. III-10} \quad \lambda = -74,05 \cdot \frac{300 - T_{\text{fin}}}{799,5 - T_{\text{fin}}} + 1 \quad \text{pour la fin du désensimage}$$

La durée de désensimage peut également s'exprimer à partir de ces deux dernières relations :

$$\Delta T = \frac{1}{\lambda} \cdot (T_{\text{fin}} - T_{\text{début}}).$$

Le domaine de désensimage semble s'élargir quand la vitesse de chauffe augmente, i.e. la gamme de température décrivant le désensimage s'agrandit, et se décale vers les hautes températures. Ceci semble quelque peu rejoindre les observations synthétisées dans la Figure III-34 p.137 : les fibres sont d'autant plus vite dégradées que la température du four de désensimage est élevée et que la vitesse de défilement est faible (cf. Figure III-38).

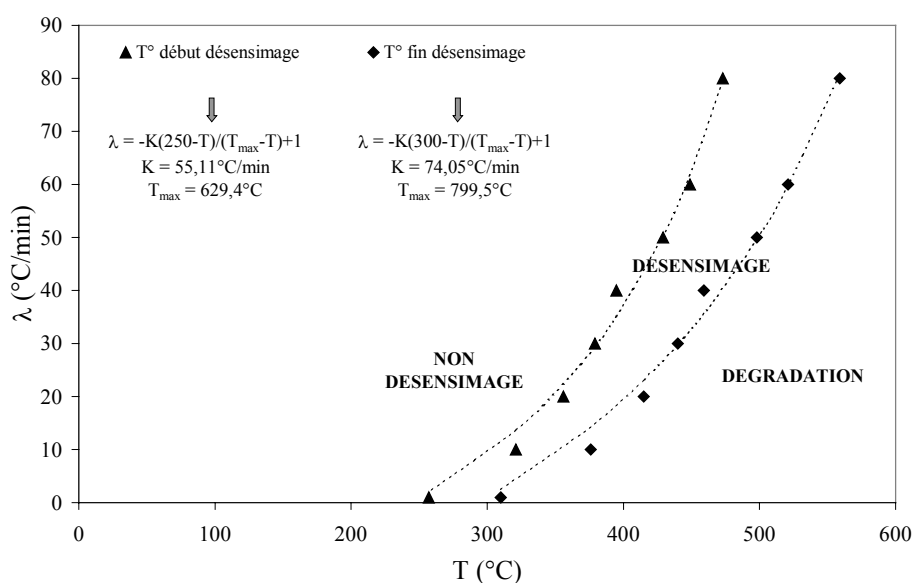


Figure III-37 : Diagramme « statique » issu des ATG anisothermes permettant l'identification des trois domaines caractéristiques de la dégradation et du désensimage des fibres

3.3.2. Diagramme « dynamique »

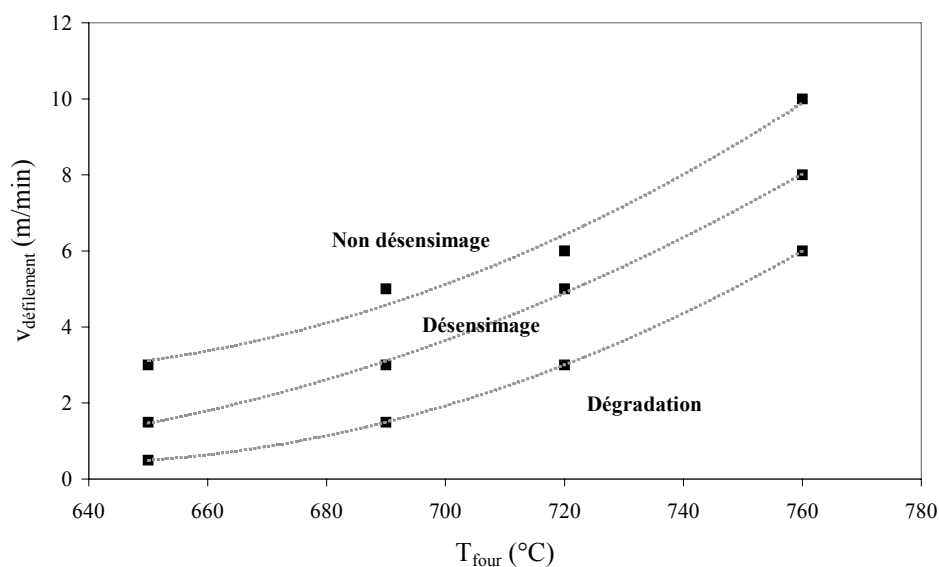


Figure III-38 : Diagramme « dynamique » issu du pilote permettant de rendre compte de trois domaines caractéristiques de la dégradation et du désensimage des fibres

Nous disposons de douze conditions de désensimage dynamique pour construire le diagramme : quatre températures de four et pour chacune trois vitesses de défilement. Rappelons que pour une température de désensimage fixée, la vitesse la plus lente conduit au désensimage total et à la dégradation des fibres, la vitesse intermédiaire au désensimage total et la vitesse rapide au désensimage partiel (jugement visuel). Les douze points peuvent alors être aisément positionnés sur un diagramme vitesse de défilement en fonction de la température du four de désensimage (cf. Figure III-

38), mais les trois domaines (non-désensimaging, désensimaging et dégradation) doivent être déterminés avec précision. Nous ne pouvons donc plus nous fier, à ce stade, à un jugement visuel.

Les données dont nous disposons maintenant sont : le modèle cinétique du désensimaging, l'énergie d'activation du processus de désensimaging et le profil thermique de la mèche dans chacune des douze conditions expérimentales, i.e. la fonction $T(t)$.

La cinétique de désensimaging s'écrit alors (cf. Eq. III-8) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) \cdot A_{2/3}(\alpha) \quad \text{où } \lambda = \frac{dT}{dt}$$

soit en intégrant :

$$\text{Eq. III-11} \quad \boxed{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{A_{2/3}(\alpha)} = \int_0^t A(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) \cdot dt = I(t)} \quad \text{où } A_{2/3} = 1,5 \cdot (1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{0,33}$$

Le membre de gauche, dont la variable d'intégration est α , s'intègre facilement avec l'aide du tableau en Annexe 6. Connaissant la fonction $T(t)$ et E_a , nous pouvons calculer pas à pas la fonction

$A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ de façon à pouvoir intégrer le membre de droite de l'équation Eq. III-11, dont la

variable d'intégration est le temps t . Il s'ensuit :

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3} = I(t)$$

ou encore :

$$\boxed{\alpha = 1 - \exp\left(-I(t)^{3/2}\right)}$$

Remarquons que, les profils thermiques dynamiques étant complexes à savoir non monotones (cf. Figure III-36 p.139), les vitesses de chauffe peuvent être positives comme négatives. La relation d'équivalence temps/température indique que la valeur de λ soit positive (au chauffage) ou négative (au refroidissement), cela contribue au même degré de désensimaging (cf. Annexe 7). Nous ferons donc nos calculs de α avec la valeur absolue de $A(\lambda)$.

Comme précédemment, nous commenterons uniquement les profils thermiques obtenus pour une température de four de 650°C et, plus particulièrement, la vitesse de défilement intermédiaire (1,5 m/min) qui visuellement permet un désensimaging optimal.

Intéressons nous donc dans un premier temps au **désensimaging à 1,5 m/min et 650°C**. Nous observons que la courbe décrivant l'évolution du taux de conversion α au cours du temps (cf. Figure III-39) comporte plusieurs paliers avant d'**atteindre la valeur de 1** (reflétant le désensimaging total) **quelques secondes avant la sortie du four. Cela nous conforte dans l'idée que cette condition (650°C, 1,5 m/min) permet un désensimaging optimal**. Cette courbe directement issue du profil thermique des fibres, reflète le procédé de désensimaging tel que nous l'avons conçu, c'est-à-dire deux fours à résistance l'un à la suite de l'autre avec une déperdition de chaleur au niveau de la

jonction. La Figure III-39 indique l'existence de **trois zones où α évolue**. Ces zones sont situées aux extrema du profil thermique, correspondant à des **gammes de température pour lesquelles la vitesse de chauffe se trouve dans l'intervalle de validité du modèle cinétique**. En dehors de ces zones, la **vitesse de chauffe est largement supérieure à 100°C/min**. Nous sommes alors hors des limites de validité expérimentale de la fonction $A(\lambda)$ qui engendre des valeurs bien trop faibles et fait que **α n'évolue plus tant que λ n'est pas de l'ordre de 1 à 100°C/min**. Nous pouvons à ce stade émettre deux hypothèses : soit la vitesse de chauffe ou de refroidissement est réellement trop rapide pour désensimer les fibres et ce malgré une température élevée du four de désensimage, soit ce n'est pas le cas et il nous faut valider le modèle pour de plus grandes vitesses de chauffe de façon à savoir s'il y a ou non désensimage au-delà de 100°C/min.

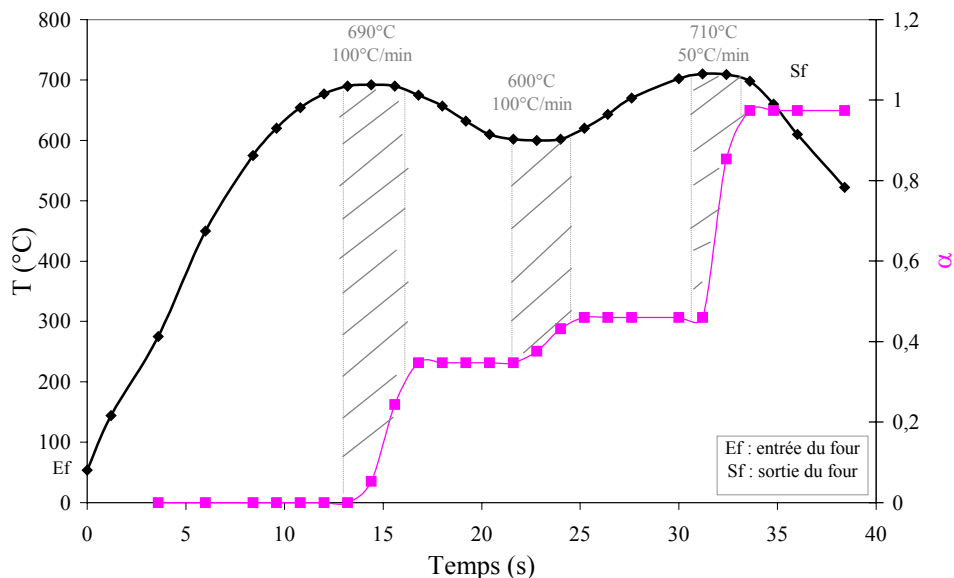


Figure III-39 : Profil thermique de la mèche et taux de conversion du désensimage obtenus à 1,5 m/min et 650°C sous air

Pour ces trois zones, le modèle rend correctement compte du désensimage. En effet, si nous considérons les deux premières zones où les vitesses de chauffe sont les mêmes, α évolue avec une pente plus importante dans la première zone que dans la seconde. Ceci s'explique parfaitement bien par le terme en exponentielle de la loi d'Arrhénius du modèle cinétique, qui prend en compte l'effet de la température, laquelle est plus faible pour la deuxième zone que pour la première. Les deuxième et troisième zones ont des températures et des vitesses de chauffe différentes. Deux termes exponentiels du modèle cinétique entrent alors en jeu. Le premier qui a trait à la fonction $A(\lambda)$, traduit une augmentation de la pente $d\alpha/dt$ quand la vitesse de chauffe diminue ; le second correspondant à la loi d'Arrhénius, accroît la vitesse de désensimage lorsque la température augmente. Ainsi, α évolue avec une pente bien plus importante dans la troisième zone que dans la seconde. Ces observations montrent

à quel point les rôles de la fonction $A(\lambda)$ et de l'énergie d'activation E_a sont importants dans le modèle cinétique. Aussi, le profil thermique des fibres lors du désensimage « dynamique » a également un rôle capital dans toute notre analyse, puisque cette évolution de la température est prise en compte dans le terme exponentiel de la loi d'Arrhénius ainsi que dans celui de la relation $A(\lambda)$.

Dans un second temps, pour les courbes obtenues à 0,5 m/min et 3 m/min à 650°C (cf. Figure III-40), les mêmes observations sont faites : aux vitesses de chauffe élevées (au-delà de 100°C/min) il n'y a pas désensimage, par contre aux faibles vitesses de chauffe il y a désensimage. **Pour la vitesse de défilement de 0,5 m/min, le désensimage total a lieu dans le premier four, puis les fibres se dégradent fortement dans le second four, ce que nous avons mis en évidence par les essais de traction sur monofilaments (cf. Tableau III-12 p.137). Pour la vitesse de défilement de 3 m/min, le désensimage n'est pas total** (la valeur de α donnée par le modèle n'atteint qu'environ 0,8). Cependant, la perte de résistance mécanique des fibres peut éventuellement s'expliquer par un désensimage non uniforme, provoquant une dégradation des fibres avant même leur total désensimage. Le modèle cinétique qui a été élaboré ne rend pas compte d'un tel phénomène. Pour en tenir compte, il aurait fallu introduire au départ des épaisseurs variables d'ensimage sur les fibres.

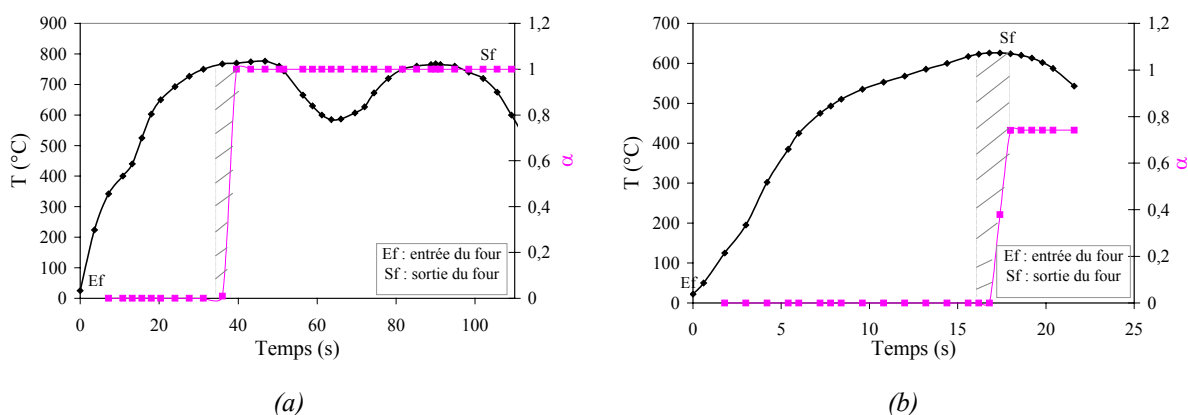


Figure III-40 : Profils thermiques de la mèche et taux de conversion du désensimage obtenus à 0,5 m/min (a) et 3m/min (b) à 650°C sous air

L'ensemble de ces observations, constatées pour une température de four de 650°C, se retrouvent pour des températures de 690°C, 720°C et 750°C, selon l'allure des profils thermiques mesurés sur la mèche.

Ne perdons pas de vue que notre objectif premier dans ce paragraphe est la construction d'un diagramme exprimant la vitesse de défilement en fonction de la température du four de désensimage permettant de distinguer les domaines de non-désensimage, désensimage et dégradation des fibres. Compte-tenu de toutes nos observations, l'obtention de ce diagramme semble compromise. Si nous pouvons placer nos douze points sur le diagramme (cf. Figure III-38 p.141), il

semble difficile de déterminer les limites de ces trois domaines. Le domaine de validité du modèle étant restreint en vitesse de chauffe et ne rendant pas compte d'une possible inhomogénéité du désensimage, nous ne décrivons alors certainement pas bien le processus de désensimage « dynamique » des fibres de carbone.

Nous pouvons d'ores et déjà tenter une corrélation avec le désensimage « statique ». Pour une température de four de 650°C, la vitesse de chauffe est de l'ordre de 4000°C/min à l'entrée et de 1000°C/min juste avant que le profil thermique semble se « stabiliser » à haute température (cf. Figure III-36 p.139). Les températures de début et de fin de désensimage évaluées à partir des équations Eq. III-9 et Eq. III-10 seraient donc de l'ordre de : 624°C et 750°C. A 650°C et 0,5 m/min, d'après les courbes $\alpha(t)$ issues du modèle (cf. Figure III-40-a), le désensimage commence à 750°C et se termine à 770°C. Pour une vitesse de 1,5 m/min, le désensimage commence à 690°C et se termine en sortie de four vers 700°C. Les températures de fin et de début de désensimage données par le modèle « statique » sont donc du même ordre de grandeur que celles issues du modèle « dynamique ». Toutefois, ces températures dépendent du profil thermique mesuré sur les fibres.

3.3.3. Domaine de validité du modèle cinétique

Revenons plus en détail sur les limites de validité du modèle cinétique décrit par la relation Eq. III-8 p.120. Si nous fixons, par exemple, 600°C comme température « palier » (cf. Tableau III-13), les valeurs de α calculées seraient détectables par ATG pour 100°C/min et 50°C/min. Par contre, pour des vitesses de chauffe plus rapides, elles seraient infiniment petites et donc non-détectables. En faisant varier la température « palier », les mêmes constatations peuvent être faites. Ainsi, **la limite de validité du modèle cinétique de désensimage se situe à des vitesses de chauffe supérieures à 100°C/min. Ceci est dû à l'expression de la fonction $A(\lambda)$** , comme le suggèrent les courbes virtuelles $T(t)$, $\lambda(t)$, $A(\lambda)$ et $\alpha(t)$ construites à la Figure III-41. Pour affiner l'expression de $A(\lambda)$, il nous faudrait pouvoir réaliser du désensimage « statique » à des vitesses de chauffe supérieures à 100°C/min. Cela est impossible avec le matériel dont nous disposons au laboratoire. Ou bien, il nous faudrait pouvoir connaître un point expérimental en désensimage « dynamique » (i.e. pouvoir dire qu'à telle vitesse de défilement et telle température de four, on observe au bout d'un certain temps un désensimage des fibres sans dégradation) pour pouvoir fixer une condition aux limites sur le modèle cinétique.

Nous pouvons également supposer que la fonction $A(\lambda)$ choisie n'est pas la bonne. En effet, **elle décrit convenablement l'évolution de A entre 1°C/min et 100°C/min. Toutefois, cette gamme de vitesses de chauffe est trop étroite comparée à des vitesses de chauffe de l'ordre de 1000°C/min à 4000°C/min** relevées sur les profils thermiques dynamiques des mèches de fibres.

T « palier » (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	α calculé	Δm (mg) *
600	300	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$-7,75 \cdot 10^{-8}$
	200	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$-4,96 \cdot 10^{-5}$
	100	0,01	-0,03
	50	0,28	-0,87
700	300	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$-7,75 \cdot 10^{-7}$
	200	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$-5,27 \cdot 10^{-4}$
	100	0,1	-0,31
	50	0,97	-3,01
750	300	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$-2,26 \cdot 10^{-6}$
	200	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$-1,46 \cdot 10^{-3}$
	100	0,26	-0,81
	50	0,99	-3,07

* : Δm calculée à partir de l'expression $\alpha = -\frac{1}{0,0062} \left(\frac{\Delta m}{m_0} \right)$ avec $m_0 = 500$ mg

Tableau III-13 : Evolution du taux de conversion α selon la température « palier » et la vitesse de chauffe

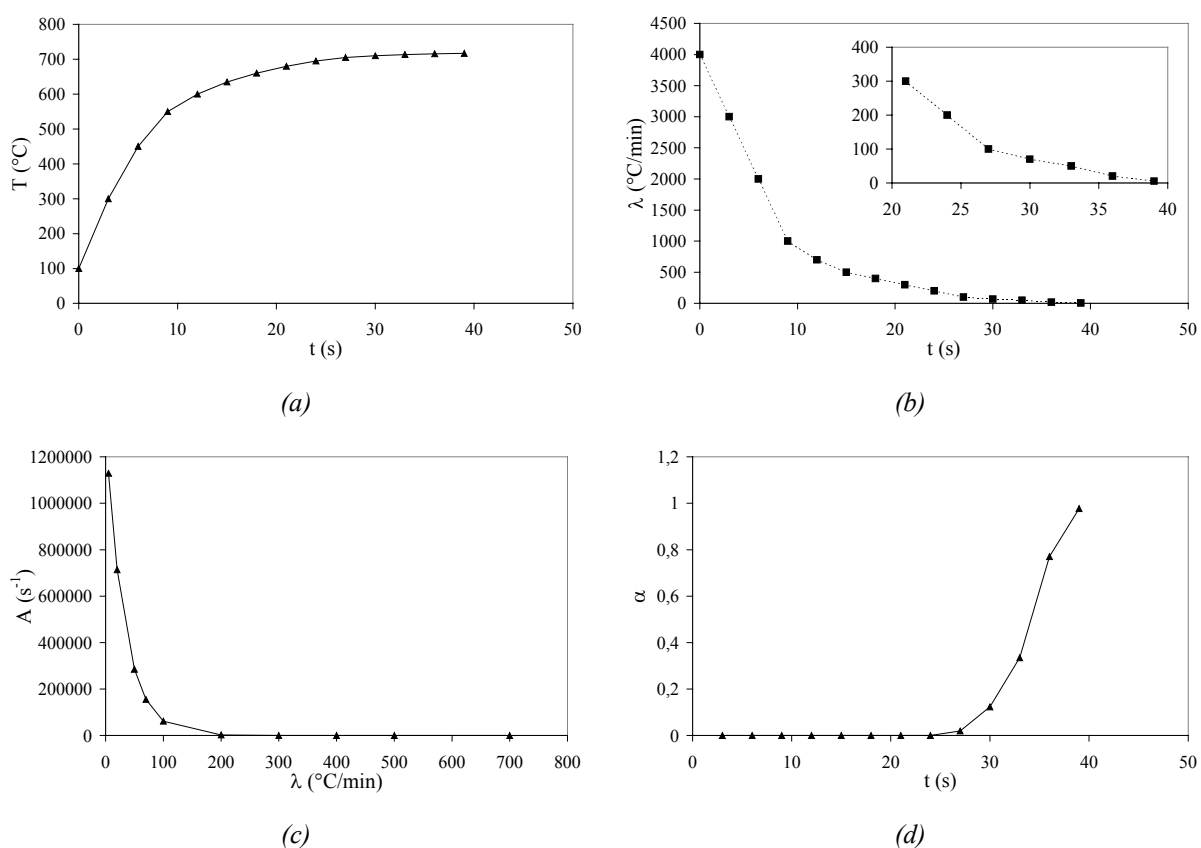


Figure III-41 : Courbes virtuelles $T(t)$, $\lambda(t)$, $A(\lambda)$ et $\alpha(t)$ – respectivement schémas (a), (b), (c), (d)

De plus, nous avons fait **le choix de construire notre modèle sur les paramètres « procédé », à savoir la vitesse de défilement et la température du four de désensimage**. Or, cela ne traduit pas complètement le fait qu'à grande vitesse de défilement les fibres de l'ensemble de la mèche ne s'échauffent pas aussi rapidement qu'en statique (les fibres en surface s'échauffent plus que celles au cœur de la mèche). **Il faudrait donc ajouter au modèle des paramètres « matériau »,** comme par exemple la **conductivité thermique des mèches**.

RESUME

Ce chapitre étudie la première étape du procédé d'élaboration et traite donc du désensimage. Les résultats et interprétations sont fondés sur des essais réalisés en statique (ATG anisotherme à vitesse de chauffe contrôlée) et en dynamique (établissement de profils thermiques dans un four à résistance de 90 cm de long).

Dans un premier temps, les ATG anisothermes sous air nous ont permis de cerner les différents phénomènes ayant lieu lors de cette première étape. Ainsi, le désensimage a lieu entre 320°C et 375°C pour une vitesse de 10°C/min et se traduit par une perte en masse de 0,62 %. Pour cette même vitesse de chauffe, intervient ensuite la dégradation des fibres en deux étapes : une plus lente à basse température (entre 450°C et 600°C) et une plus rapide à haute température (au-delà de 600°C). Par des ATG anisothermes sous argon et couplage avec un spectromètre de masse, nous avons montré que ces deux phénomènes (désensimage et dégradation) étaient distincts et ce pour des vitesses de chauffe jusqu'à 80°C/min. Pour cette même gamme de vitesses de chauffe, la perte en masse relative au désensimage reste égale à 0,62 %. Toutefois, le spectromètre de masse indiquerait un début de désensimage vers 275°C, soit une température 50°C plus faible que celle observée par ATG.

Puis, dans un second temps, des ATG isothermes nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation du processus thermiquement activé ($E_a = 100$ kJ/mol). Après la détermination de la fonction cinétique $f(\alpha)$ et de la constante pré-exponentielle $A(\lambda)$ de la loi d'Arrhenius, le modèle cinétique du désensimage repose sur le choix d'une vitesse de chauffe et d'une température des fibres à partir d'un profil thermique connu des mèches. Les essais de désensimage réalisés sur le pilote ont montré la limite de validité du modèle cinétique pour des vitesses de chauffe supérieures à 100°C/min. Ceci peut s'expliquer par le choix de la fonction décrivant la dépendance de la constante pré-exponentielle A avec la vitesse de chauffe λ . Cette fonction, déterminée à partir des ATG anisothermes, modélise convenablement le désensimage pour des vitesses de chauffe variant dans la gamme 1 à 100°C/min, mais ne rend pas compte des phénomènes pour des vitesses supérieures. Une amélioration possible du modèle cinétique consisterait à étendre la validité de la fonction $A(\lambda)$ par la considération de λ de 100 à 1000°C/min et par l'emploi de paramètres « matériau » tels que la conductivité thermique des fibres.

En conditions de désensimage dynamique, i.e. sur le pilote, les meilleures conditions obtenues sont des vitesses moyennes de défilement pour les températures de four les plus faibles : 1,5 m/min à 650°C ou 3 m/min à 690°C. Ces conditions conduisent toutefois à un taux de dégradation mécanique de plus de 30 %. L'industrialisation du procédé demande à ce que le désensimage s'effectue le plus rapidement possible. Cependant, cette étude démontre que désensimer à vitesse rapide équivaut à travailler à haute température, aux risques de dégrader encore plus les fibres puisqu'aux fortes vitesses de défilement le domaine de désensimage devient très étroit. Le désensimage sous air n'est donc guère satisfaisant. Le procédé APNEP sous atmosphère inerte (azote) donne de bons résultats sur de petites longueurs de mèche. Il serait intéressant de pouvoir le

transposer au désensimage sur de grandes longueurs à partir de notre pilote en faisant passer en continu l'argon dans le four de désensimage, protégeant ainsi les fibres d'une dégradation. Une autre solution envisageable serait de travailler en partenariat avec le fabricant de fibres pour juxtaposer le procédé de fabrication des fibres et celui d'élaboration du fil composite. Ainsi, en évitant toute manipulation, on pourrait également s'affranchir d'un ensimage et donc de cette première étape de pyrolyse qui dégrade fortement les fibres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C.Gauthier, L.Caramaro, J.Chauchard, « *Mise au point d'un test thermomécanique permettant de caractériser un ensimage de fibres de renfort pour composites à matrice polymère* », C. R. Acad. Sci. Paris, t.313, Série II, pp.891-894, (1991)
- [2] V.Carlier, M.Sclavons, P.Franquinet, R.Legras, C.Poleunis, L.T.Weng, P.Bertrand, « *Recovery of the original functionalities of a C-fiber by washing* », Proceedings of ICCE-1, pp.831-832, (1994)
- [3] T.Nishino, H.Naito, K.Nakamura, K.Nakamae, « *X-ray diffraction studies on the stress transfer of transversely loaded carbon fibre reinforced composite* », Composites Part A, vol.31, pp.1225-1230, (2000)
- [4] T.Hatakeyama, F.X.Quinn, « *Thermogravimetry* », dans « *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science* », 2nd edition J.Wiley and Sons, p.45, (1999)
- [5] R.J.Morgan, « *Thermal characterization of composites – Fibers* », dans « *Thermal characterization of polymeric materials* », 2nd edition E.A.Turi, vol.2, Chap.9, pp.2166, (1997)
- [6] E.Duvivier, « *Cinétique d'oxydation d'un composite C/C et influence sur le comportement mécanique* », thèse de l'Université de Bordeaux I, n°1692, (1997)
- [7] V.P.Zakordonskiy, S.Y.Hnatyshin, M.M.Soltys, « *Thermal degradation of epoxy polymers. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data* », Polish J. Chem., vol.72, pp.2610-2620, (1998)
- [8] K.G.H.Raemaekers, J.C.J.Bart, « *Applications of simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry in polymer analysis* », Thermochimica Acta, vol.295, pp.1-58, (1997)
- [9] H.E.Kissinger, « *Reaction kinetics in differential thermal analysis* », Analytical chemistry, vol.29, n°11, pp.1702-1706, (1957)
- [10] N.Rose, M.Le Bras, S.Bourbigot, R.Delobel, « *Thermal oxidative degradation of epoxy resins : evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters* », Polymer Degradation and Stability, vol.45, pp.387-397, (1994)
- [11] R.H.Patel, V.S.Patel, R.G.Patel, « *Effect of different epoxy diluents / fortifiers on the reactivity in curing and the thermal stability of epoxy resin using 2,2-bis[4-(p-aminophenoxy)phenyl]-propane as a curing agent* », Thermochimica Acta, vol.141, pp.77-86, (1989)
- [12] L.Barral, J.Cano, J.Lopez, I.Lopez-Bueno, C.Ramirez, M.J.Abad, « *Degradation kinetics of an epoxy / cycloaliphatic amine resin under isothermal and non-isothermal conditions* », J. of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.55, pp.37-45, (1999)
- [13] X.Buch, « *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde* », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (2000)
- [14] J.M.Criado, J.Malek, A.Ortega, « *Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data* », Thermochimica Acta, vol.147, pp.377-385, (1989)
- [15] H.H.Horowitz, G.Metzger, « *A new analysis of thermogravimetric traces* », Analytical Chemistry, vol.35, n°10, pp.1464-1468, (1963)

- [16] C.Berdin, G.Cailletaud, D.Jeulin, « *Estimation of probabilistic brittle fracture models for ceramics* », Applications of Statistics and Probability, Lemaire, Favre & Mébarki (eds), pp.131-137, (1995)
- [17] K.K.Chawla, « *Ceramic reinforcements* », dans « *Ceramic matrix composites* », pp.63-125
- [18] J.B.Donnet, R.C.Bansal, « *Surface treatment of carbon fibers* », dans « *Carbon fibers* » 2nd Edition, Ed. M.Lewin, International Fiber Science and Technology Series, pp.148-150, (1990)
- [19] J.B.Donnet, R.C.Bansal, « *Mechanical properties of carbon fibers* », dans « *Carbon fibers* » 2nd Edition, Ed. M.Lewin, International Fiber Science and Technology Series, pp.297-305, (1990)
- [20] R.H.Bradley, X.Ling, I.Sutherland, « *An investigation of carbon fibre surface chemistry and reactivity based on XPS and surface free energy* », Carbon, vol.31, n°7, pp.1115-1120, (1993)
- [21] E.Klinklin, M.Guigon, « *Characterization of the interface in carbon-fibre reinforced composites by transmission electron microscopy* », Colloids and Surfaces Part A, vol.74, pp.243-250, (1993)

Chapitre IV :

Traitement au flux, conséquences sur le mouillage C/Al

La seconde étape de notre procédé consiste à déposer des cristaux de flux à la surface des fibres. Ces cristaux ont pour but d'améliorer le mouillage des fibres par l'aluminium liquide, comme nous l'avons introduit dans le second chapitre paragraphe 2.2.. Afin de traiter les fibres, la poudre de flux est mise en solution aqueuse saturée à 95°C, comme préconisé dans la littérature [1]. Cette seconde étape du procédé se fait en continu, contrairement à l'étude précédente menée au laboratoire par S.Pelletier [2]. Certes l'alignement des fibres et la répartition du flux vont être ici améliorés, mais nous risquons néanmoins d'être confronté au « vieillissement » de la solution. De plus, en travaillant en continu à des vitesses compatibles avec le désensimage, les temps de séjour vont être fortement réduits et les quantités déposées vont s'en trouver affectées.

L'originalité de plusieurs des flux étudiés comparé à celui utilisé par S.Pelletier provient de la présence de l'espèce K_3ZrF_7 en plus du composé fluoré K_2ZrF_6 . Cette espèce est rarement citée dans la littérature [3] et, quand elle l'est, c'est essentiellement en tant que produit de décomposition du K_2ZrF_6 à la température péritectique et non comme espèce directement active vis-à-vis du mouillage [4]. Nous tenterons donc dans ce chapitre de comprendre l'action de cette espèce sur le mouillage et son intérêt éventuel par rapport au K_2ZrF_6 .

Nous avons choisi d'étudier cette seconde étape de façon « chronologique », c'est-à-dire de s'intéresser tout d'abord à la solution aqueuse de flux et au dépôt de cristaux sur la mèche de fibres, pour aborder ensuite l'influence de ce dépôt sur la mouillabilité sous air des fibres de carbone par l'aluminium liquide. Ce dernier point sera abordé par des simulations en analyse thermique différentielle (ATD) et par des essais de mouillage. L'efficacité du mouillage sera traitée en terme de qualité d'infiltration de la mèche de fibres à partir des essais sur le pilote.

Sommaire

1. TRAITEMENT AU FLUX	155
1.1. La solution aqueuse.....	155
1.1.1. Préliminaires : diagramme de solubilité	155
1.1.1.1. Présentation du diagramme de phases K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O	156
1.1.1.2. Evaporation de l'eau	158
1.1.1.3. Prélèvement discontinu de la solution saturée	159
1.1.1.4. Refroidissement et re-chauffage de la solution	159
1.1.2. Vieillessement en cours d'utilisation.....	160
1.1.2.1. Mode opératoire.....	160
1.1.2.2. Résultats	161
1.1.3. Vieillessement au cours d'utilisations successives.....	162
1.1.3.1. Observations	163
a) Essai sur pilote avec un flux neuf	163
b) Essai sur pilote avec un flux « usagé »	164
1.1.3.2. Discussion.....	166
a) Influence de l'état physique du flux : gros cristaux (flux « usagé ») / fins cristaux (flux « usagé »-broyé)	166
b) Effet de la proportion de flux sur la réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium	167
1.2. Analyse du dépôt et ses conséquences.....	172
1.2.1. Qualité du dépôt	173
1.2.1.1. Répartition du dépôt dans la mèche (étude à l'échelle de la mèche)	173
1.2.1.2. Morphologie des cristaux (étude à l'échelle de la fibre)	174
1.2.2. Quantité déposée	176
1.2.2.1. Influence de la vitesse de défilement.....	176
1.2.2.2. Influence de l'atmosphère vis-à-vis de la réactivité du flux envers l'alumine et l'aluminium	177
1.2.2.3. Influence de l'état physique du flux	178
1.2.3. Propriétés des fibres après fluxage	180
2. ACTION DU FLUX SUR LE MOUILLAGE	181
2.1. Compréhension du schéma réactionnel	181
2.1.1. Présentation des flux étudiés	181
2.1.2. Action des flux sur l'alumine.....	183
2.1.3. Action des flux sur l'aluminium solide.....	187
2.1.3.1. ATD à vitesse lente (10°C/min)	188
a) Mélanges compactés	188
b) Mélanges non compactés.....	190
2.1.3.2. ATD à vitesse rapide (100°C/min)	191
2.2. Simulation de la réaction flux/bain aluminium liquide.....	192
2.2.1. Analyses thermiques différentielles à 100°C/min sur des bicouches	192
2.2.2. Les différentes phases en présence	195
2.3. Activation chimique du mouillage C/Al	197
2.3.1. Etude du mouillage : lame de Wilhelmy	197
2.3.1.1. Dispositif expérimental.....	197
2.3.1.2. Résultats	199
2.3.2. Application à l'infiltration en continu.....	200
RESUME	203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	206

1. TRAITEMENT AU FLUX

Le traitement au flux de la mèche de fibres de carbone se fait par recristallisation de cristaux issus d'une solution aqueuse de sels fluorés (i.e. séchage de la mèche après passage dans la solution aqueuse, le tout en continu). Ainsi, dans cette première partie, nous étudierons dans un premier temps la solution aqueuse constituée d'ions « solvatés ». L'interprétation des résultats fera donc appel à des connaissances en chimie des solutions. Puis, dans un second temps, nous aborderons le dépôt qui résulte de ce traitement et ses conséquences sur les propriétés des fibres vis-à-vis du mouillage et de leur tenue mécanique.

1.1. La solution aqueuse

Pourquoi venir étudier la solution aqueuse alors que dans le procédé nous sommes plutôt intéressés par le dépôt de cristaux de flux sur les fibres et, en particulier, par sa composition et sa masse surfacique... D'une part, des observations visuelles de la solution aqueuse, en cours d'utilisation et au cours d'utilisations successives, nous ont amenés à penser qu'il pourrait y avoir un « vieillissement » de la solution. D'autre part, les cristaux déposés sur les mèches étant issus d'une recombinaison d'ions « solvatés » de la solution aqueuse, leur composition devrait dépendre étroitement de celle de la solution (saturation de la solution, degré d'ionisation, ...).

Il faut par ailleurs noter que la solution aqueuse saturée de flux étant abondante dans la cuve, nous nous affranchissons ici d'un appauvrissement rapide en solution. De plus, en raison de cette saturation de la solution, des cristaux de flux pourront être mis en suspension dans la solution soit par évaporation continue de l'eau (système ouvert), soit par agitation du résidu solide due au mouvement des poulies de guidage de la mèche dans la solution.

Ce paragraphe s'intéresse donc plus particulièrement aux **cristaux** qui proviennent de la cristallisation **de la solution saturée en terme**, à la fois, **de composition chimique des cristaux, de taille des cristaux, de leur taux de recouvrement en surface de la mèche et de leur effet exothermique vis-à-vis d'une part de l'alumine et d'autre part de l'aluminium.**

1.1.1. Préliminaires : diagramme de solubilité

Les équilibres, à une température donnée, entre un solvant liquide et un ou plusieurs constituants solides (sels dans le cas présent) conduisent à considérer des données de solubilité

(concentration en gramme de soluté (i) pour 100 g de solvant à la température considérée). A partir de ces données, on construit des courbes de solubilité dans des diagrammes de phases binaires ou ternaires. D'une manière générale, quand le système est constitué d'un seul soluté (sel) et d'un solvant (eau), on utilise les diagrammes de phases binaires (par exemple $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, [5]). Par contre, lorsque deux solutés sont en présence d'un solvant, on emploie plus volontiers les diagrammes de phases ternaires. Ces derniers se trouvent sous deux formes dans la littérature. La forme la plus courante en Chimie des solutions est une représentation x/y asymétrique en coordonnées rectangulaires, où x et y sont les concentrations molaires ou massiques respectives de chacun des deux solutés. Le solvant ne jouant pas ici un rôle symétrique par rapport aux deux sels, son point figuratif se situe au point origine et intervient alors de façon indirecte dans la représentation [6]. En joignant les sels 1 et 2, cette représentation définit un triangle isocèle qui acquiert la même signification et les mêmes propriétés que le triangle équilatéral habituel.

Dans notre cas, à savoir la mise en solution isotherme des sels K_2ZrF_6 et K_3ZrF_7 dans l'eau, nous avons préféré une représentation classique de la Métallurgie sous forme d'un diagramme ternaire, l'eau étant ici considérée comme un constituant à part entière du système. Après avoir expliqué la construction d'un tel diagramme, nous étudierons l'évolution de la composition d'une solution représentée par un point M courant de ce diagramme, selon que l'on évapore de l'eau, que l'on consomme une partie de la solution saturée ou qu'on la refroidit.

1.1.1.1. Présentation du diagramme de phases $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_3\text{ZrF}_7\text{-H}_2\text{O}$

La *Figure IV-1* représente le diagramme de phases ternaire $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_3\text{ZrF}_7\text{-H}_2\text{O}$ isobare (pression atmosphérique) et isotherme (95°C). Les deux sels sont considérés anhydres bien qu'ils soient apparemment hygroscopiques (ii), i.e. on suppose l'absence d'hydrates entre l'eau et les sels fluorés, confirmée par aucune évaporation significative d'eau vers 150°C à partir des ATD réalisées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (une perte en masse relativement importante vers 150°C est en effet typique de flux hydratés [7]). Le point **A₉₅** représente la **solubilité maximale du K_2ZrF_6 dans l'eau à 95°C** (250 g/l, donnée fabricant), le point **B₉₅**, la **solubilité maximale du K_3ZrF_7 dans l'eau à 95°C** (178 g/l,

(i) Pour des raisons de solubilité limitée, il peut arriver que la fraction molaire d'un sel ne puisse varier qu'entre zéro et une valeur bien inférieure à l'unité. On lui réserve alors classiquement la dénomination de soluté dans la Science de la Chimie des Solutions. Dans ce cas, outre l'emploi de la fraction molaire, il convient pour des raisons pratiques d'utiliser le nombre de moles de soluté par litre de solution ou par 1000 g de solvant ou encore un nombre de grammes de soluté par litre de solvant.

(ii) Un sel hygroscopique est un sel qui absorbe l'humidité de l'air à la différence d'un sel hydraté qui fixe l'eau, formant un composé avec une ou plusieurs molécules d'eau (par exemple le plâtre, $\text{Ca}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$).

donnée expérimentale) (iii) et le point C_{95} , la composition de la solution bi-saturée à 95°C (180 g/l, donnée expérimentale). La composition du K2 lot 1 (iv) est reportée sur la droite K2-K3, ainsi que celle des cristaux formés à l'issue de l'évaporation de la solution aqueuse bi-saturée. La courbe $A_{95}C_{95}$ représente donc la solubilité du K2 dans l'eau à 95°C en présence de K3 et la courbe $B_{95}C_{95}$ celle du K3 dans l'eau à 95°C en présence de K2. On peut alors distinguer, à partir de ce diagramme, quatre domaines, à savoir : L, la solution non saturée, $L(A_{95}C_{95}) + K_2ZrF_6$, la solution saturée en K2 + cristaux de K2, $L(B_{95}C_{95}) + K_3ZrF_7$, la solution saturée en K3 + cristaux de K3, et $L(C_{95}) + K_2ZrF_6 + K_3ZrF_7$, la solution bi-saturée en K2 et K3 + cristaux de K2 + cristaux de K3. Le diagramme de la Figure IV-1-b montre un agrandissement de la zone riche en eau et la position relative des points A_{95} , B_{95} , C_{95} et M_{ballon} (solution aqueuse issue du mélange en $H_2O + K_2$ lot 1, réalisée dans un ballon et qui sera étudiée ultérieurement).

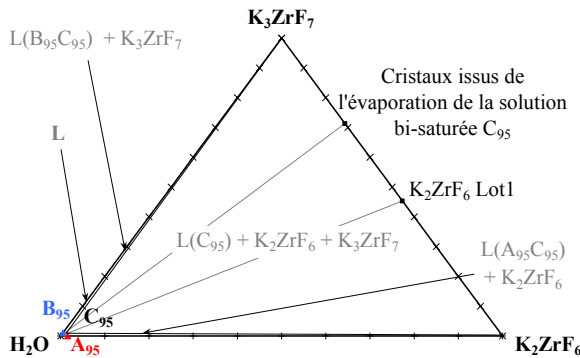
Nous sommes en présence d'un système ouvert (non conservation de la matière) du fait que l'on admet l'évaporation de l'eau. La variance, qui représente le nombre de paramètres que l'on peut faire varier indifféremment sans qu'apparaissent ou disparaissent des phases du système, s'écrit alors :

$$v = c + n - \varphi = 3 + 0 - \varphi = 3 - \varphi$$

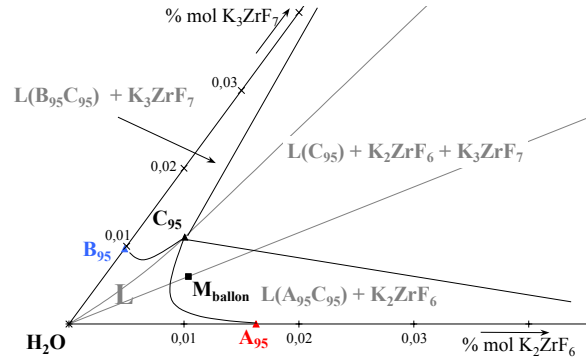
où, c représente le nombre de constituants indépendants : K_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 , H_2O ,

n , le nombre de facteurs physiques jouant sur l'équilibre des phases (T et P), or ici température et pression sont fixées,

φ , le nombre de phases en équilibre (1, 2 ou 3).



Vue générale



Agrandissement de la zone riche en eau

Figure IV-1 : Diagramme de phases ternaire K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O isobare et isotherme (95°C)

(iii) Une solution saturée en K_3ZrF_7 ou K_2ZrF_6 lot 1 à 95°C étant réalisée, nous effectuons un prélèvement de la solution uniquement. Une pesée du bécier avant (solution saturée) et après évaporation en étuve à 80°C (cristaux issus de la solution) permet de calculer la solubilité.

(iv) Par abus de langage, le K_2ZrF_6 sera noté K2 et le K_3ZrF_7 , K3. Le lot 1, 2 ou 3 indiquera la pureté du flux. Pour cela, le lecteur doit se reporter au Tableau II.3 du Chapitre II.

1.1.1.2. Evaporation de l'eau (cf. Figure IV-2, flèches rouges)

Dans le cas d'un système ouvert (évaporation progressive de l'eau), une solution **non saturée**, représentée par le point **M**, s'éloigne du point figuratif de l'eau et décrit la droite du point **M** au point **3** (point représentatif de la composition initiale du flux K2 lot 1). Au début de l'évaporation isotherme, la solution non saturée passe du point **M** ($v = 2$) au point **1** ($v = 1$). Arrivée au point **1**, la solution atteint la limite de solubilité de K2 dans l'eau. Il s'ensuit alors une précipitation de K2 pur qui progresse jusqu'à ce que la solution arrive au point **C₉₅** ($v = 0$) et devienne bi-saturée en K2 et K3. Le point **M** représentatif du système passe alors du point **1** au point **2**. La solution n'admettant plus de K2 et de K3, sa composition reste inchangée et est bloquée au point **C₉₅**.

Une évaporation supplémentaire fait passer progressivement le système du point **2** au point **3** et le solide passe du K2 pur au K2 lot 1 par co-précipitation de K2 et K3. Il s'établit alors un équilibre entre la solution bi-saturée et le résidu solide dont la composition continue à évoluer au cours de l'évaporation. Lorsque le solide arrive au point **3**, la solution bi-saturée disparaît et on retrouve notre mélange K2 lot 1 à 50 % massique de K2. Aussi, la composition du point **M** varie du point **2** au point **3** (Ma, Mb, ..., 3) mais reste toutefois alignée avec celle de la solution bi-saturée (point **C₉₅**) et celle du résidu solide (3a, 3b, ..., 3).

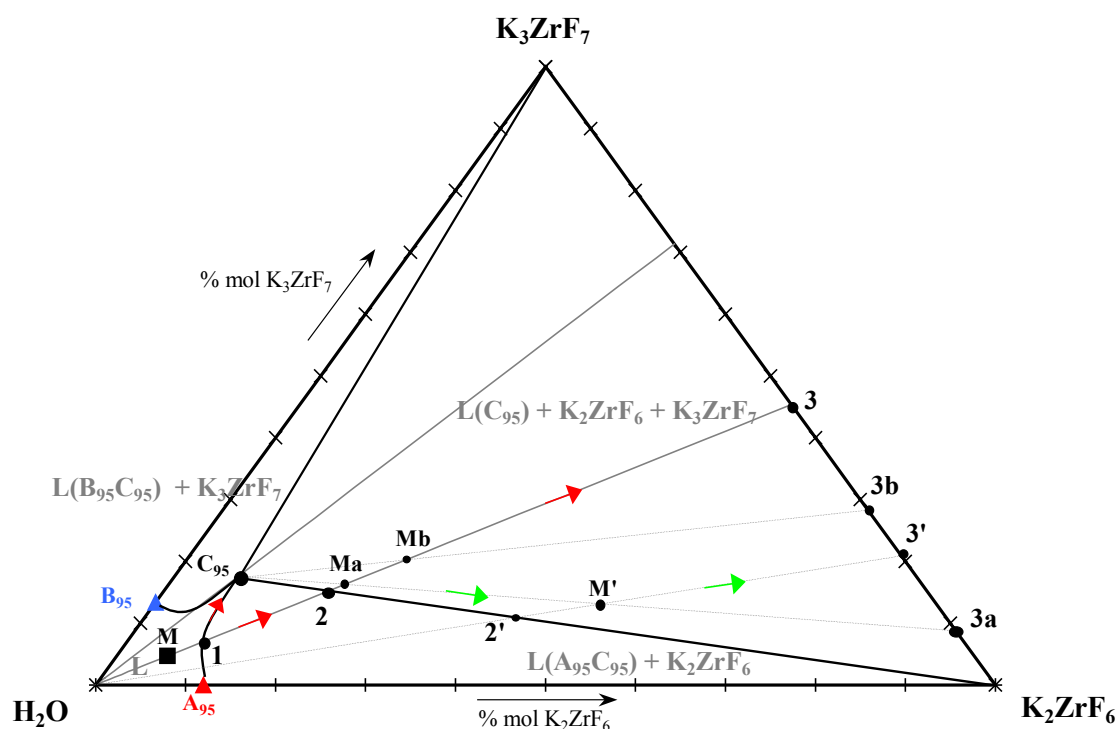


Figure IV-2 : Evolution d'un point **M** représentatif d'une solution non saturée en K2 lot 1 dans le diagramme hypothétique de solubilité du système ternaire K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O isobare et isotherme (les points A_{95} , B_{95} , C_{95} et **M** sont décalés par rapport à la réalité)

1.1.1.3. Prélèvement discontinu de la solution saturée (cf. Figure IV-2, flèches vertes)

Si maintenant, on suppose qu'une certaine quantité de solution bi-saturée (de composition C_{95}) est soit transportée par la mèche de fibres de carbone, soit retirée au moyen d'un bécher, le point **M** courant quitte la droite matérialisée par le solvant (H_2O) et le flux (point 3). Toutefois, le point **M** reste aligné avec le résidu solide et le point C_{95} . Il faut donc s'attendre, après l'évaporation complète du solvant, à retrouver non pas un solide de composition du K2 lot 1 mais plutôt un mélange enrichi en K2.

En effet, lors du premier prélèvement après que la solution soit bi-saturée, le point **M** quitte la droite H_2O -point 3, par exemple au point M_a , en suivant la droite C_{95} -résidu solide (C_{95} -3a), le point représentatif du mélange à cet instant est alors situé en **M'**. Lors de l'évaporation progressive du solvant, le point **M'** suit la droite H_2O -**M'** et la solution bi-saturée (point C_{95}) disparaît au point **3'**, de composition plus riche en K2 que le K2 lot 1. En réitérant ce raisonnement, il apparaît clairement que le point **3'** va se rapprocher du K2 pur au fur et à mesure des prélèvements.

1.1.1.4. Refroidissement et re-chauffage de la solution (cf. Figure IV-3)

Si maintenant, on laisse refroidir la solution bi-saturée de composition C_{95} à la température ambiante, elle se sature de nouveau en un point C_{20} plus riche en H_2O et plus pauvre en K2 et en K3.

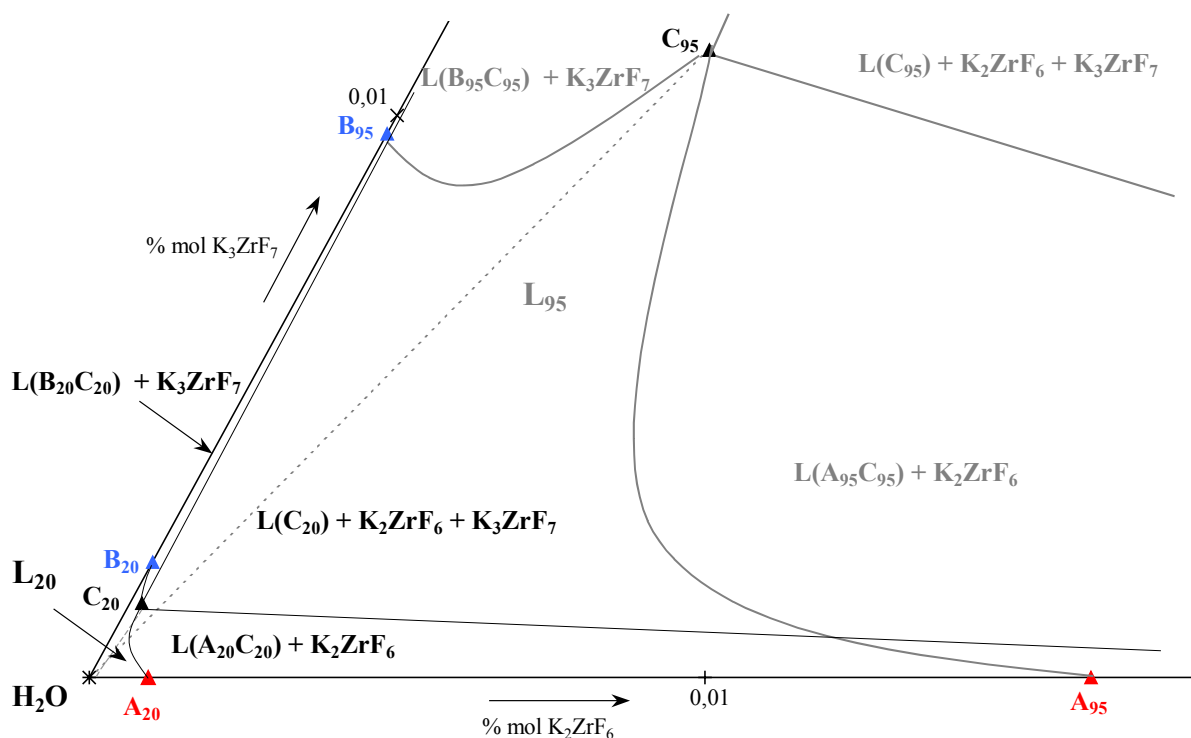


Figure IV-3 : Superposition des diagrammes de phases du système ternaire K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O isobare à $95^\circ C$ et à $20^\circ C$

A l'ambiante, la solution de composition C_{95} se trouve donc dans le domaine triphasé ($L(C_{20}) + K2 + K3$). Aussi, au cours du refroidissement $K2$ et $K3$ précipitent et le point figuratif de la solution s'éloigne de $K2$ et de $K3$ jusqu'à ce qu'elle atteigne la position X_{20} sur l'une des deux droites (C_{20} - $K2$) ou (C_{20} - $K3$), puis se déplace en C_{20} par une précipitation supplémentaire de $K2$ ou de $K3$ selon que le point X_{20} est respectivement sur (C_{20} - $K2$) ou (C_{20} - $K3$). Si on réchauffe alors à 95°C la saumure de composition C_{20} , elle redissout le $K2$ et le $K3$ précipités et atteint de nouveau, au bout d'un certain temps, la solution bi-saturée de composition C_{95} .

1.1.2. Vieillessement en cours d'utilisation

Nous entendons par « vieillissement en cours d'utilisation » les changements de nature chimique ou physique qui peuvent se produire au sein de la solution saturée contenue dans la cuve du pilote. D'une part, on peut, à juste titre, se demander s'il y a un effet de la durée de l'essai, i.e. du temps d'utilisation de la solution saturée de sels fluorés sur l'état de la solution. D'autre part, il convient de vérifier que la consommation de la solution, i.e. l'entraînement d'une infime partie de la solution (comparée à la quantité contenue dans la cuve) par la mèche de fibres n'introduit pas de changements.

Si dans un premier temps avant bi-saturation de la solution, on peut suspecter un changement de composition de la solution en cours d'utilisation, l'étude du diagramme de phases K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O semble montrer que ce n'est pas le cas pour l'évaporation du solvant ou le prélèvement de la solution bi-saturée (cf. paragraphes 1.1.1.2. et 1.1.1.3.). Cela demande toutefois d'être confirmé par une étude de l'évolution de la composition chimique des cristaux recristallisés à partir de l'évaporation de la solution aqueuse à température et pression constantes. Cette étude a été menée dans un ballon à « petite échelle » (i.e. sur un volume de 750 ml, alors que la capacité de la cuve du pilote est de 9 l).

1.1.2.1. Mode opératoire

Dans un ballon (cf. Figure IV-4), nous versons 180 g de flux de K2 lot 1 (50 % en masse de K2) dans 750 ml d'eau distillée (après que la température de l'eau se soit stabilisée à 95°C) de façon à obtenir une solution aqueuse saturée en K2 , représentée par le point M_{ballon} à la Figure IV-1-b. Après quelques minutes, des prélèvements de 20 ml sont faits à intervalles de temps réguliers. Le bécquet contenant le prélèvement est placé dans une étuve à 80°C jusqu'à évaporation complète de l'eau.

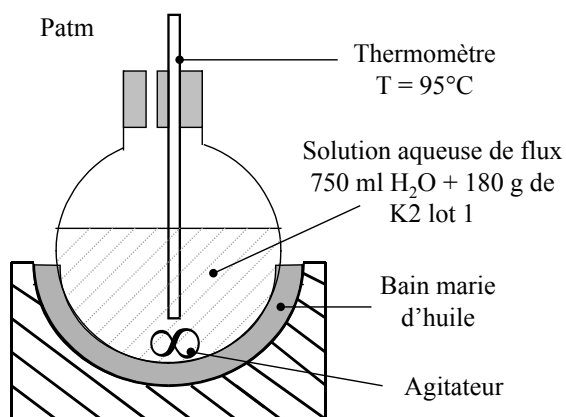


Figure IV-4 : Essai de vieillissement de la solution aqueuse saturée

Les cristaux ainsi récupérés sont analysés en diffraction de rayons X selon la méthode décrite au *Chapitre II paragraphe 1.1.4.*

Notons qu'avant tout prélèvement, nous cessons l'agitation et attendons que les cristaux en suspension tombent au fond du ballon pour ne prélever que la solution.

1.1.2.2. Résultats

Dans un premier temps, l'évolution de la composition des cristaux est étudiée **sur une journée** avec des prélèvements toutes les heures. **La composition de ces cristaux reste la même**, il n'y a donc pas de vieillissement chimique de la solution. Notons toutefois que **ces cristaux sont constitués de 25 % en masse de K_2ZrF_6** , soit une composition différente de celle de la poudre de base constituée d'un mélange équimassique de K2 et de K3. Ceci indique que la solution devient rapidement bi-saturée et est plus riche en K3 qu'en K2. Mais, il serait faux de croire que cela implique nécessairement que le K3 possède une plus grande solubilité dans l'eau que le K2. Le K3 n'étant pas un composé couramment utilisé, nous ne disposons pas de données sur sa solubilité. Aussi, nous avons mesuré expérimentalement cette solubilité qui est de 178 g/l à 95°C, soit inférieure à celle du K2 à la même température. Toutefois, on peut penser sans trop se tromper que ces deux sels fluorés sont moins solubles dans l'eau à l'ambiante qu'à plus haute température, ce qui est par ailleurs confirmé par les mesures expérimentales de la solubilité à 20°C (*cf. 1.1.1.4. p.159*).

L'évolution de la composition de la solution a ensuite été étudiée **sur une semaine** à raison d'un prélèvement toutes les douze heures. Les compositions obtenues sont reportées sur la *Figure IV-5*.

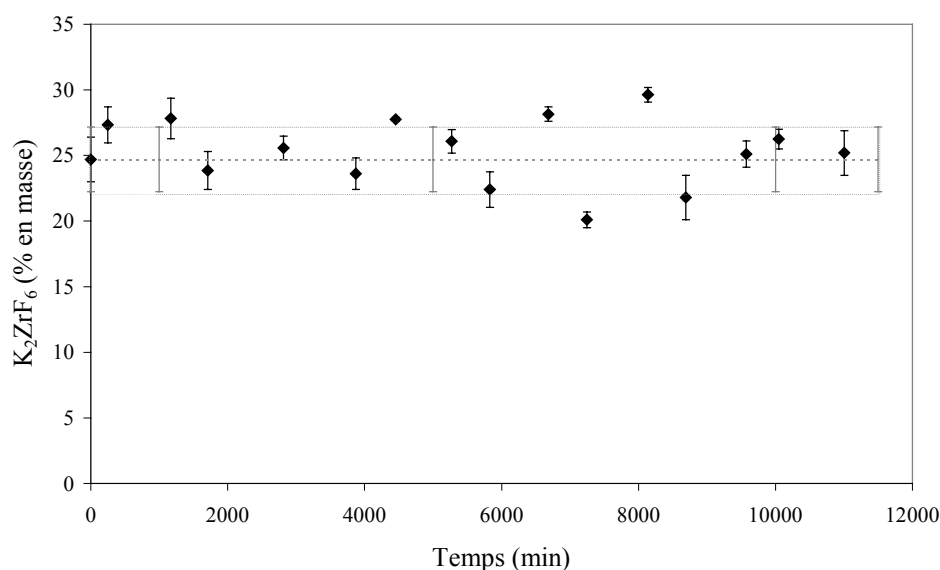


Figure IV-5 : Evolution au cours du temps de la composition des cristaux issus de l'évaporation de prélèvements dans une solution à 95°C constituée au départ d'eau et de K2 lot 1

Nos échantillons de DRX étant des poudres broyées et tamisées (*cf. Chapitre II*), nous avons réalisé quatre essais de diffraction sur les cristaux issus de l'évaporation de chaque prélèvement, d'où l'écart-type (reflétant l'homogénéité du broyage et du tamisage) associé à la valeur moyenne de la composition mesurée des cristaux. Cette difficulté de préparation des échantillons se traduit par une mauvaise reproductibilité des valeurs des intensités diffractées, c'est pourquoi on observe un rapport de 10 entre le plus petit écart-type mesuré et le plus grand. Pour l'analyse quantitative, s'ajoute à cela une erreur provenant de l'effet d'absorption ou de la technique utilisée. C'est pourquoi nous avons reporté in fine une marge d'erreur de 10 % par rapport à la composition initiale moyenne (25 % en masse de K2). Compte-tenu des écarts-types et des 10 % d'erreur, nous pouvons dire que **la composition des cristaux issus de l'évaporation de l'eau de la solution n'évolue pas sur une semaine et vaut en moyenne 25 % en masse de K_2ZrF_6** . En conclusion, **la solution se sature très vite en K2 et K3 et le fait de prélever de manière répétée de la solution bi-saturée ne modifie pas sa composition, mais en revanche le contenu du ballon s'enrichit en K2**. Ce qui confirme les prévisions obtenues lors de l'étude du diagramme de phases K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O (*cf. paragraphes 1.1.1.2. p.158 et 1.1.1.3. p.159*).

On peut se demander à ce stade si l'expérience réalisée dans le ballon est représentative du traitement au flux sur le pilote. En effet, dans le ballon l'évaporation de l'eau est limitée et le prélèvement de la solution se fait après que les cristaux en suspension soient tombés au fond du ballon. Cela n'est toutefois pas le cas sur le pilote, mais en revanche on peut admettre que dans les deux cas la solution est bi-saturée. Sur le pilote, l'évaporation de l'eau n'étant pas limitée, après la saturation de la solution, des cristaux en suspension se forment à la surface de la solution au cours de l'évaporation. Une partie de ces cristaux peut donc être entraînée par la surface de la mèche de fibres en plus d'être mouillée par la solution aqueuse bi-saturée.

Différents prélèvements réalisés dans la cuve thermostatée du pilote ont cependant permis de montrer que la solution saturée avait en moyenne la même composition, à savoir : 25 % en masse de K2.

1.1.3. Vieillesse au cours d'utilisations successives

On entend par « vieillissement au cours d'utilisations successives » l'évolution de la répartition et de la taille des cristaux déposés sur les fibres lorsqu'on utilise la même solution aqueuse plusieurs fois (chauffé et refroidissement successifs). La taille des cristaux, mais plus encore le taux de recouvrement de la surface de la mèche, peut en effet jouer sur la qualité de l'infiltration de la mèche par l'aluminium liquide. En effet, ce sont les cristaux déposés à la surface de la mèche qui entreront les premiers en contact avec la pellicule d'alumine du bain et qui joueront donc un rôle important sur la dissolution de cette couche d'alumine. Les constatations qui suivent sont donc issues d'observations visuelles (aspect de la solution aqueuse et de la surface des fibres en fin de

traitement au flux, observation de la mèche de fibres à son entrée dans le bain d'aluminium liquide) et d'observations au MEB (surface de la mèche de fibres après traitement au flux, section de fils composites élaborés sur le pilote).

Il faut ici faire la différence entre la notion de taux de recouvrement, qui représente la quantité de cristaux observables en surface de la mèche (observations au MEB de cette surface), et la notion de masse surfacique, que nous introduirons ultérieurement et qui représente la quantité de cristaux déposés au sein de la mèche, i.e. en surface et en volume (pesées de portions de mèche de fibres).

1.1.3.1. Observations

a) Essai sur pilote avec un flux neuf

Lors du premier essai avec une **solution aqueuse** de K2 lot 1, celle-ci apparaît **laiteuse** et, la surface de la solution étant plus froide que les parois de la cuve, des cristaux germent **en surface** sous forme de « **fleurs** ». Nous avons observé au *Chapitre II* (cf. *Figure II-15, p.76*) que la poudre commerciale comporte des cristaux de petite taille (dont certains sont inférieurs au micron). Aussi, nous pouvons supposer qu'une partie de ces **petits cristaux se met facilement en solution et en suspension dans la solution aqueuse** sous l'effet de la convection, due à l'établissement d'un gradient de température entre le haut et le bas de la cuve. Cela expliquerait l'aspect laiteux ou trouble de la solution. **Par ailleurs, rappelons que l'évaporation de l'eau d'une solution contribue certainement plus à la germination de « fleurs » de sels à la surface de la solution qu'à la mise en suspension de petits cristaux.**

Ainsi, deux facteurs semblent pouvoir jouer un rôle sur la masse surfacique et le taux de recouvrement de la mèche de fibres : les **fins cristaux en suspension, qui peuvent pénétrer au sein de la mèche**, et les **« fleurs » de sels, qui peuvent être entraînées à la surface de la mèche** lors du défilement de cette dernière.

Notons également, qu'à la sortie du four de séchage, la mèche est blanche, signe d'un dépôt de cristaux de flux relativement dense et uniforme à la surface de la mèche.

Il apparaît visuellement que la réaction flux/aluminium liquide à l'entrée de la mèche dans le bain est intense. La dissolution ou dissociation de la pellicule d'alumine, la formation du liquide cryolithique, ainsi que l'ascension capillaire de l'aluminium liquide sont observables à la surface du bain d'aluminium (cf. *Figure II-27, Chapitre II*). Le composite obtenu est bien infiltré. En effet, les fibres se trouvent assez bien réparties sur l'ensemble de la section malgré la présence de quelques amas et la porosité reste faible et est de petite taille (cf. *Figure IV-8-a*).

A la fin de l'essai, l'installation est arrêtée et la solution bi-saturée refroidit dans la cuve. Quand la température ambiante est atteinte, nous constatons que la cristallisation s'est faite en gros cristaux sur les parois et au fond de la cuve (cf. Figure IV-6). Cela a d'ailleurs déjà été observé dans la littérature [8, 9]. Au début du refroidissement, la surface de la solution étant plus froide que les parois, les cristaux germent en surface, y croissent en forme de « fleurs » et s'agglomèrent. Au bout d'un certain temps, leur masse fait que certains de ces cristaux tombent au fond de la cuve.

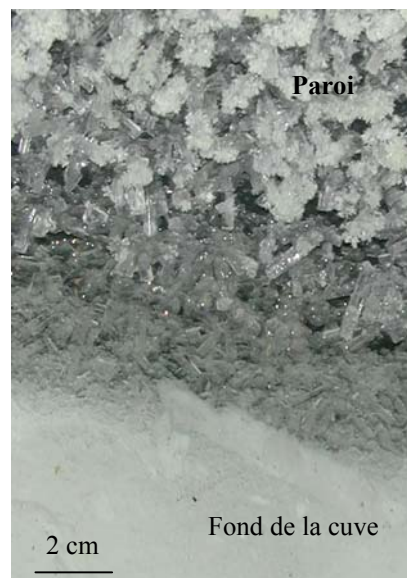


Figure IV-6 : Cristaux présents dans la cuve après refroidissement à l'ambiante de la solution

La nucléation primaire et homogène de cristaux sur les parois de la cuve demande au départ la formation d'un germe sur ce support, après que la cuve ait été refroidie à une température suffisamment basse. La nature de ces premiers cristaux à précipiter dépendra dans quel domaine biphasé voire triphasé du diagramme de solubilité à l'ambiante se trouve la solution bi-saturée à chaud (cf. 1.1.1.4. p.159).

b) Essai sur pilote avec un flux « usagé »

Lors du deuxième essai, le procédé d'infiltration est remis en route avec la solution de flux « usagé ». La solution aqueuse de sels fluorés semble moins laiteuse, ce qui peut s'expliquer par le fait que des cristaux de taille élevée ont une vitesse de dissolution plus faible que des petits cristaux [9]. Par contre, la germination de « fleurs » de sels à la surface de la solution est toujours observée, ce qui s'explique d'une part par l'évaporation du solvant et d'autre part par la différence de température entre le haut (surface de la solution) et le bas de la cuve.

A la fin du traitement au flux, la mèche de fibres apparaît moins blanche qu'à l'issue du premier essai sur le pilote. Le dépôt en surface est pourtant dense après observation au MEB mais peut être moins régulier et homogène sur la longueur de la mèche (cf. Figure IV-7).

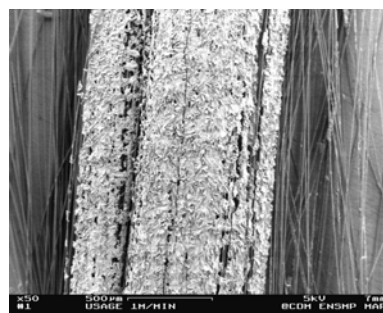


Figure IV-7 : Surface d'une mèche de fibres T700S traitée avec un flux « usagé » de K2 lot 2 (K2 pur) à 1m/min

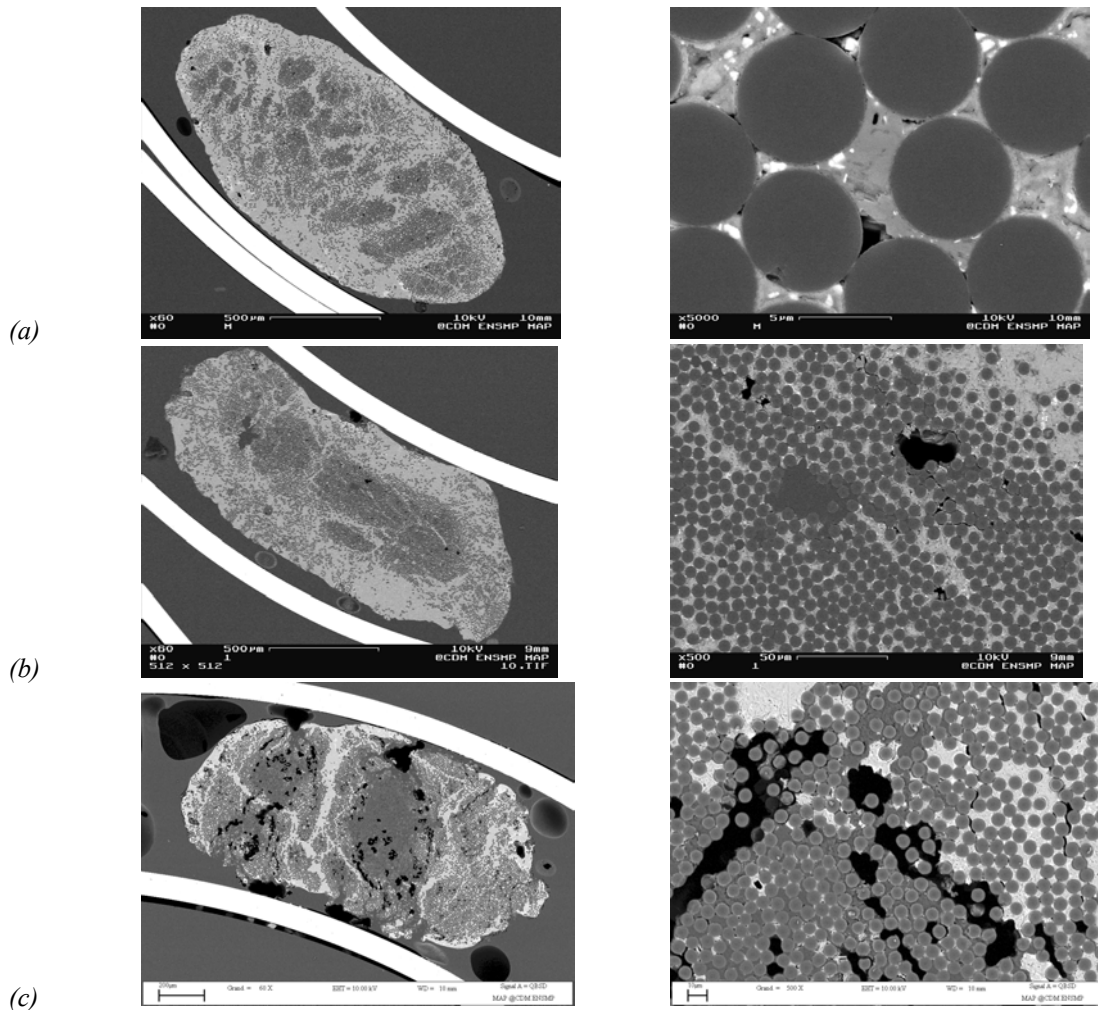


Figure IV-8 : Sections transverses de fils composites ($v = 1 \text{ m/min}$, $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$) infiltrés avec le flux (K2 lot 1) neuf (a), « usagé » (b) et « usagé »-broyé (c)

Quoi qu'il en soit, l'exothermicité de la réaction flux/aluminium à l'entrée du bain est beaucoup moins intense (la mèche de fibres rougit un peu moins, entraînant une plus faible ascension capillaire de l'aluminium liquide dans la mèche de fibres) et le composite est moins bien infiltré (*cf. Figure IV-8-b*). Les fibres sont concentrées au cœur du fil (mauvaise répartition spatiale) et il reste de nombreuses porosités et d'amas de fibres.

Deux hypothèses se présentent alors pour expliquer cette moins bonne infiltration :

- Soit, la solution vieillit chimiquement au cours des cycles de refroidissement et de réchauffage par le fait que la dissolution de plus gros cristaux est plus lente et que ces cristaux sont représentatifs le plus souvent d'un seul composé fluoré (mélange inhomogène en K2 et K3 dans le cas où l'on considère une solution aqueuse d'un sel impur, *cf. Tableau II-3 p.74*). Sa composition changeant, l'activation du mouillage peut, en effet, avoir été modifiée. Mais, ce vieillissement « chimique » est temporaire car au bout d'un certain temps la solution redevient bi-saturée. En effet, **l'évaporation d'un prélèvement de la solution de la cuve thermostatée**

au bout d'une demi-heure après réchauffage conduit de nouveau en moyenne à des cristaux de composition 25 % en masse de K₂.

- Soit la mèche de fibres n'est plus traitée de la même façon. La quantité déposée, notamment à la surface de la mèche (taux de recouvrement), peut être amenée à varier et permettre une modification dans l'activation chimique du mouillage.

L'hypothèse du changement de composition étant écartée par l'analyse du prélèvement de la solution, **il s'agirait donc plutôt d'une différence de morphologie et/ou d'une différence de répartition du dépôt à l'origine de cette mauvaise infiltration.** Il est intéressant de noter que les observations faites sur le pilote confirment une fois de plus les analyses du diagramme de phases K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O menées au *paragraphe 1.1.1.*

1.1.3.2. Discussion

D'après les deux essais précédents menés sur le pilote, il semble que le taux de recouvrement de la surface de la mèche ait un rôle essentiel sur la qualité de l'infiltration des fibres par l'aluminium liquide. Les constatations que nous avons faites au niveau de la clarté de la solution aqueuse (plus ou moins laiteuse) et de l'aspect blanchâtre de la surface de la mèche de fibres (dépôt plus ou moins dense et uniforme) nous confortent dans cette idée.

a) Influence de l'état physique du flux : gros cristaux (flux « usagé ») / fins cristaux (flux « usagé »-broyé)

Dans un premier temps, l'aspect de la solution nous a interpellé. L'utilisation d'un flux neuf, c'est-à-dire d'une poudre à fines particules, conduit rapidement à une solution laiteuse (mise en suspension de ces petits cristaux). Les petits cristaux en suspension peuvent pénétrer dans l'espace inter-fibres plus aisément que de plus gros cristaux (supérieurs à 5 μ m). Au contraire, quand nous utilisons du flux « usagé » constitué majoritairement par de très gros cristaux, ces cristaux, d'une part, se dissolvent difficilement (saturation plus lente de la solution) et, d'autre part, ne peuvent se mettre en suspension (la solution paraît moins laiteuse) et ainsi pénétrer au cœur de la mèche. Les fibres sont donc probablement moins bien traitées à partir d'un flux « usagé » qu'à partir d'un flux neuf et c'est pourquoi la qualité de l'infiltration s'en ressent quelque peu (*cf. Figure IV-8-b*).

Pour étayer cette hypothèse de l'influence de la taille des cristaux sur leur vitesse de remise en solution et en suspension à l'intérieur comme à la surface de la solution et, de ce fait sur la qualité du dépôt, nous avons broyé les cristaux récupérés dans la cuve après un premier essai en continu de traitement au flux de K₂ lot 1. Après broyage, les cristaux obtenus sont, en moyenne, de même taille que ceux de la poudre initiale (*cf. Figure IV-9*), le flux « usagé »-broyé a donc le même état physique que le flux neuf. **La solution de flux obtenue est pourtant encore moins laiteuse que lors des essais précédents.** Une infiltration, réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment avec

ce flux « usagé »-broyé, montre que le fil composite est encore moins bien infiltré qu'avec le flux « usagé » non broyé (cf. Figure IV-8-c). Notre hypothèse, basée sur la taille des cristaux, ne semble donc pas être la bonne. **La mauvaise infiltration de la mèche de fibres de carbone par l'aluminium liquide doit alors certainement s'expliquer par une différence dans la quantité de cristaux déposés en surface de la mèche (taux de recouvrement).** En effet, la mèche de fibres apparaît encore moins blanche que précédemment. La Figure IV-10 montre un dépôt relativement dense mais inhomogène à la surface de la mèche.

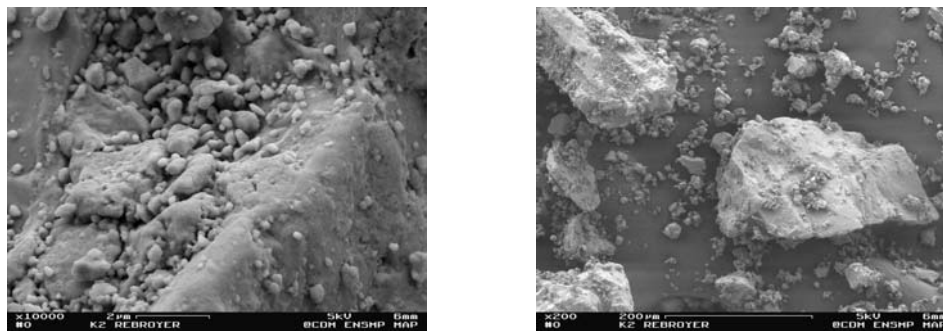


Figure IV-9 : Micrographies des cristaux de flux (K2 lot 1) « usagé »-broyé

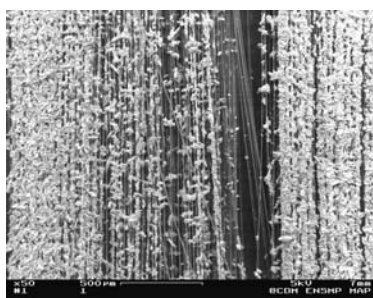


Figure IV-10 : Surface d'une mèche de fibres T700S traitée avec un flux « usagé »-broyé de K2 lot 3 (K2 pur) à 1 m/min

b) Effet de la proportion de flux sur la réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium

Des ATD ont été menées sur des mélanges homogènes de poudres flux/alumine (étude de la dissolution de la pellicule d'alumine) et flux/aluminium (étude de l'exothermicité de la réaction favorisant l'élévation de la température à l'interface fibres/Al et par suite le mouillage des fibres par le métal liquide) dans des proportions différentes pour étudier l'influence de la quantité de flux déposée sur la mèche. Le flux étudié est ici le C₉₅, composition représentative des cristaux issus de l'évaporation de la solution aqueuse obtenue par dissolution de K2 lot 1 dans l'eau distillée à 95°C.

Deux mélanges C₉₅/alumine ont été réalisés : l'un à 90 % en masse de flux (soit 76 % mol.), l'autre à 65 % en masse de flux (soit 40 % mol.). D'après le schéma réactionnel présenté au Chapitre II ($3 \text{ "2KF.ZrF}_4\text{"} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{"6KF.4AlF}_3\text{"} + 3 \text{ ZrO}_2$), le premier mélange présente un excès

et le second un déficit de flux par rapport à une proportion critique de 60 % molaire de flux pour laquelle la réaction est totale (v). Pour preuve, des observations microstructurales du mélange le plus pauvre en flux, après avoir été porté à 750°C ou à 980°C, laissent apparaître des grains d'alumine (en gris clair) non transformés en zircon (en blanc) en plus de la cryolithe formée (en gris foncé) (cf. Figure IV-11).

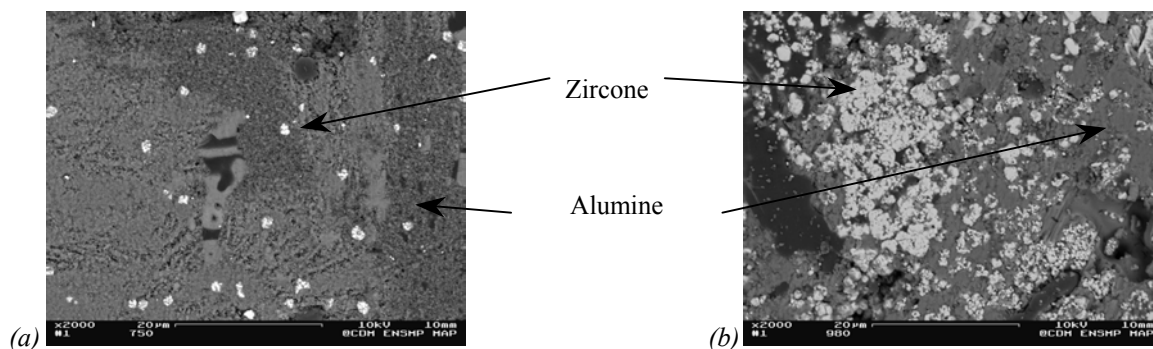


Figure IV-11 : Micrographies types d'un mélange C₉₅/35 % mass. alumine après un cycle ATD de 20 à 750°C (a) et de 20 à 980°C (b) à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

Quelle que soit la proportion de flux dans le mélange, nous observons un pic exothermique à partir de la température de 523°C marquée par un petit pic endothermique (cf. Figure IV-12), soit dès l'apparition de la première goutte de liquide (cf. Chapitre II, paragraphe 2.2.2.2.c)). Ce pic exothermique s'étale jusqu'à 618°C pour le mélange à 65 % en masse de flux et 685°C pour le mélange à 90 % en masse de flux. Qui plus est, il est séparé par un événement endothermique vers 570-578°C, suite à la formation d'une assez grande quantité de liquide cryolithique (mise en évidence de la présence de cryolithe par un second cycle thermique). Ainsi, dès la première chauffe, la première portion du pic exothermique correspondrait à la dissolution d'une partie de l'alumine et à la formation de zircon, de KAlF_4 et de K_3AlF_6 . Ces deux derniers composés forment, en s'associant en juste proportion avec l'alumine résiduelle voire la zircon formée, un liquide cryolithique (diagramme quaternaire $\text{KF}-\text{AlF}_3-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$). La deuxième portion du pic exothermique représente la fin de la réaction flux/alumine. **Avec un déficit de flux, la réaction semble plus exothermique avec toutefois un domaine de température plus restreint.** Ceci peut sembler étonnant, mais la plus grande

(v) Il faut cependant être conscient que l'on se réfère ici aux équations chimiques impliquant successivement les interactions entre le K2 pur, l'alumine et l'aluminium, alors qu'on fait référence dans ce paragraphe au C₉₅, constitué de 75 % en masse de K3. Mais souvenons-nous qu'à la température du bain (710°C) le K2 pur lui-même présente un résidu solide de K3 que la plupart des auteurs sur l'étude du flux suppose « inerte » vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium. On verra dans la suite de ce chapitre que cette hypothèse est fort grossière. Cependant, tous les calculs de proportions molaires ont été faits en supposant qu'au départ on avait du K2 pur. L'erreur commise sur les proportions molaires reste faible car entre K2 pur et C₉₅ la différence de masse molaire est de 43,57 g/mol comparée à celle du K2 pur (soit 283,41 g/mol).

exothermicité avec une plus grande quantité d'alumine dans le mélange doit certainement s'expliquer par une plus grande surface de réaction flux/alumine. Des phénomènes équivalents où intervient la surface de réaction sont souvent rapportés dans les travaux sur le brasage - diffusion nécessitant des études sur la réactivité d'un mélange constitué d'une poudre réfractaire et d'un fondant [10, 11]. Enfin, il est intéressant de noter que les mélanges flux/alumine présentent une perte de masse d'autant plus grande que le mélange est riche en flux. Cette perte de masse ne devient significative qu'à partir d'environ 700°C où intervient de façon marquée l'évaporation du flux.

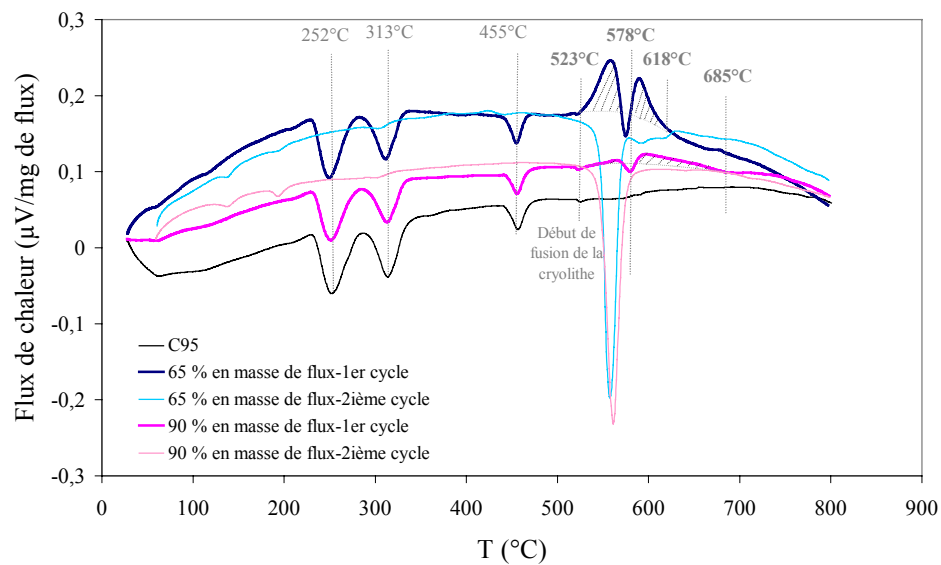


Figure IV-12 : ATD des mélanges C₉₅/alumine à 65 et 90 % en masse de flux de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement du 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Deux mélanges flux/aluminium ont été étudiés : un à 35 % en masse de flux (soit 5 % mol.), l'autre à 65 % en masse de flux (soit 15 % mol.). Ces mélanges présentent tous deux un déficit de flux comparé à la proportion critique de 43 % molaire nécessaire pour que la réaction présentée au Chapitre II ($3 \text{ "2KF.ZrF}_4\text{"} + 4 \text{ Al} \leftrightarrow \text{"6KF.4AlF}_3\text{"} + 3 \text{ Zr}$) soit totale. Cette configuration n'apparaît pas aberrante comparé au pilote dans la mesure où une grande quantité d'aluminium du bain peut se mélanger de façon homogène à la faible quantité de flux déposée à la surface de la mèche. La réaction exothermique flux/aluminium commence à la même température T_p quelle que soit la teneur en flux et ce pour les deux vitesses de chauffe étudiées, 10°C/min (cf. Figure IV-13) et 100°C/min (cf. Figure IV-14). A 10°C/min, le mélange le plus pauvre en flux est plus exothermique et la réaction flux/aluminium se fait en deux temps séparée par la fusion de l'aluminium résiduel. A 100°C/min, i.e. **pour des conditions plus proches de celles du pilote**, la réaction flux/aluminium se fait toujours en deux temps pour le mélange à 35 % en masse de flux, contrairement à celui contenant 65 % en masse de flux. Par contre, **pour une température d'élaboration conventionnelle (à savoir, $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$,**

i.e. $T_{\text{consigne}} = 730^{\circ}\text{C}$), l'aire A par mg de flux du pic exothermique participant à la réaction est sensiblement la même quelle que soit la teneur en flux (cf. Tableau IV-1). D'autre part, pour ces deux mélanges, aucune fusion ni solidification n'est visible au second cycle pour la plus faible vitesse de chauffe, contrairement à la plus forte.

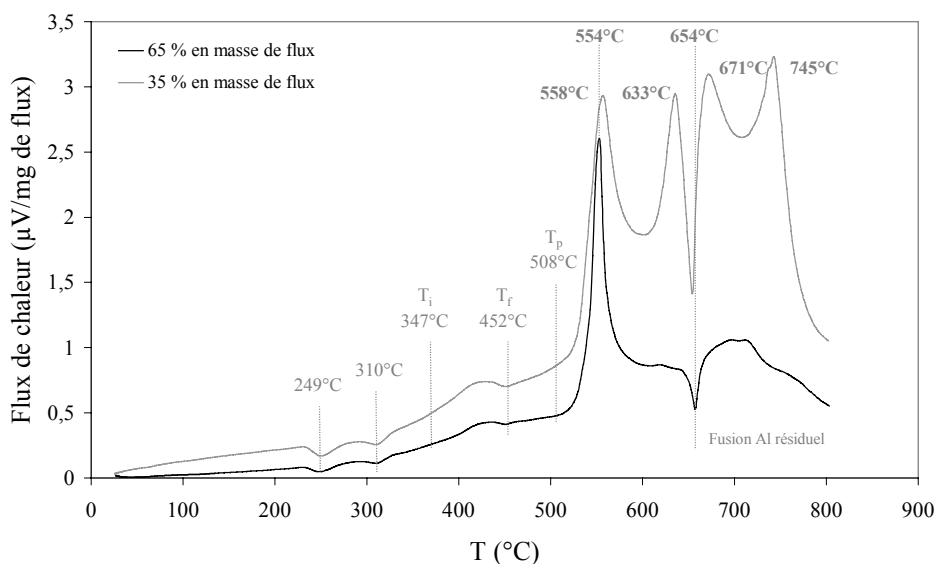


Figure IV-13 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 35 et 65 % en masse de flux de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffé uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

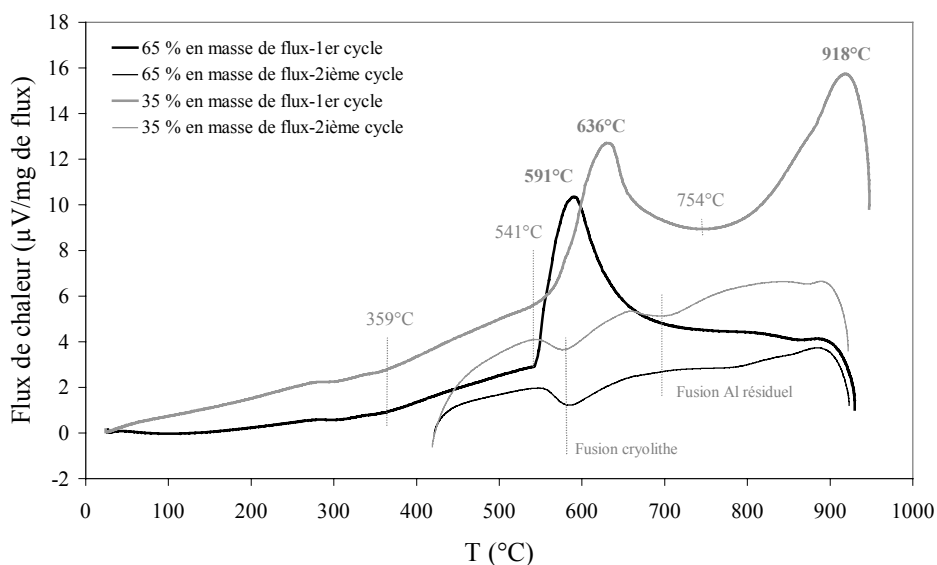


Figure IV-14 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 35 et 65 % en masse de flux de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement du 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Teneur en flux (% en masse)	λ (°C/min)	T_p (°C)	T_s (°C)	A (°C.μV.mg ⁻¹)
35	10	508	558/633 - 671/745	279,2
65		508		130,1
35	100	541	636/918	764,9
65		541		763,1

T_p : température au pied du pic de la réaction flux/aluminium

T_s : température au sommet du pic de la réaction flux/aluminium

A : aire par mg de flux de la réaction exothermique flux/aluminium entre T_p et 710°C (température usuelle du bain d'aluminium sur le pilote)

Tableau IV-1 : Valeurs caractéristiques déduites à partir des courbes d'ATD réalisées avec des mélanges de poudres C₉₅/Al de teneurs en flux différentes

La réaction exothermique flux/aluminium s'accompagne d'un fort gain en masse dès T_p (cf. Annexe 14), alors qu'une perte en masse est observée vers 500°C et s'accroît à partir de 700°C lors d'une ATD sur le flux seul. Ce gain en masse est par ailleurs d'autant plus important que la teneur en aluminium du mélange de poudres est élevée et se vérifie quelle que soit la vitesse de chauffe envisagée. Toutefois, ce gain en masse est moins important aux fortes qu'aux faibles vitesses. On pourrait donc penser à une oxydation de l'aluminium au contact de l'air synthétique, ce qui semble être confirmé par l'état des creusets après ATD. L'alumine recouvre la surface de l'aluminium et des traces de cryolithe solidifiée sont observables sur les parois extérieures du creuset. Dans la mesure où l'oxygène de l'air participe à la réaction exothermique, les Figure IV-13 et Figure IV-14 (flux chaleur rapporté à la masse de flux) indiquent essentiellement, dans un premier temps et proche de T_p , que c'est la réaction flux/aluminium qui intervient. Par contre, dans un second temps aux températures plus élevées, c'est la réaction air/aluminium qui engendre l'apport calorifique et ce, après avoir rapporté le flux de chaleur à la masse d'aluminium contenue dans le mélange. Aussi, il convient plutôt de rapporter ce flux de chaleur à la masse de l'échantillon lorsque deux phénomènes distincts, l'un attribué au flux, l'autre à l'aluminium, participent au dégagement de chaleur dans un domaine de température donné (cf. Figure IV-15 et Figure IV-16).

Des ATD menées dans les mêmes conditions opératoires mais sur deux mélanges flux/aluminium, l'un à 20 % en masse de flux (soit 2 % mol.) et l'autre à 80 % en masse de flux (soit 27,5 % mol.), confirment les observations précédentes (cf. Annexe 11).

Fort de ces observations au MEB sur les mèches traitées au flux et en ATD sur les mélanges de poudres, il convient alors de mesurer, par exemple, pour une vitesse de défilement de 1 m/min, la masse surfacique de cristaux déposés sur la mèche à partir d'un flux neuf et d'un flux « usagé »-broyé ou non broyé.

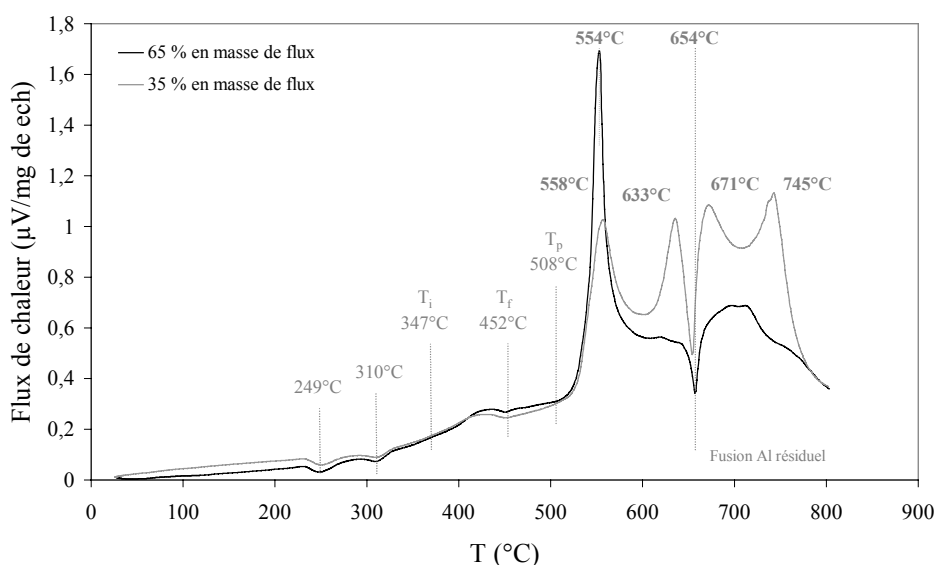


Figure IV-15 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 35 et 65 % en masse de flux de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de l'échantillon)

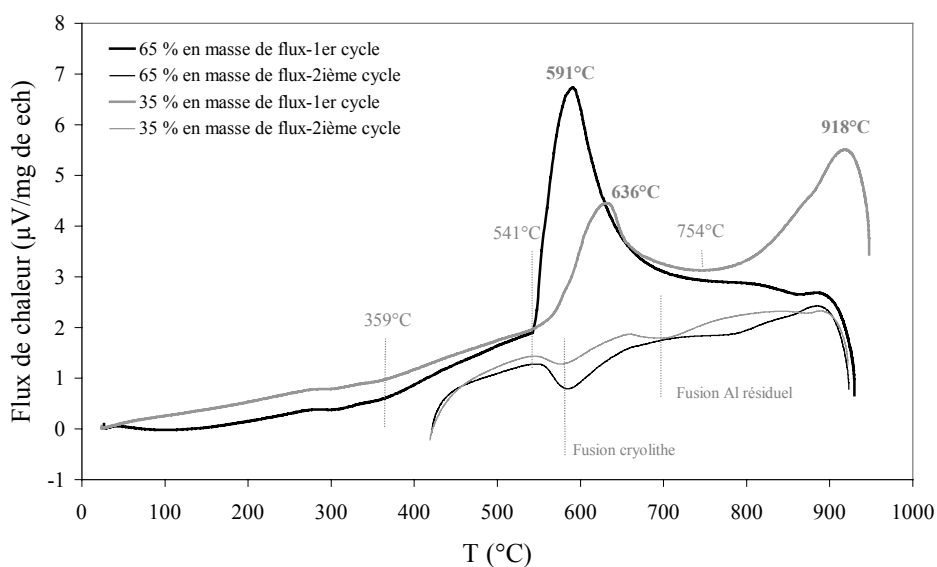


Figure IV-16 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 35 et 65 % en masse de flux de 20 à 980°C à 100°C/min sous un bayage d'air synthétique (chauffes uniquement du 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de l'échantillon)

1.2. Analyse du dépôt et ses conséquences

Pour analyser le dépôt résultant du traitement au flux sur les fibres, nous avons fait des **essais sur le pilote en neutralisant l'étape d'infiltration**. Les fibres traitées et bobinées en fin de procédé, sont récupérées manuellement pour les différents traitements à vitesses de défillement variables. Il est observé que le dépôt de cristaux est peu adhérent sur les fibres. Aussi, lors des

manipulations une certaine quantité de cristaux est perdue. Etant donné que toutes les fibres sont manipulées de la même façon, nous admettons que la quantité de cristaux perdue est la même quelles que soient les conditions de traitement. Les résultats obtenus pourront donc être comparés de façon qualitative. Rappelons que pour cette seconde étape, le paramètre « procédé » est la vitesse de défilement de la mèche de fibres et le paramètre « matériau » l'état physique du flux (neuf, « usagé » ou « usagé »-broyé).

La composition du dépôt de cristaux sur les fibres a été vérifiée en DRX. Nous retrouvons la même composition que pour les cristaux issus d'une cristallisation de la solution aqueuse saturée dans un ballon en verre, en partant d'un flux neuf comme d'un flux « usagé ». Aussi, nous ne discuterons, dans ce deuxième paragraphe, que de la répartition des cristaux sur la mèche de fibres, de leur morphologie et de leur masse surfacique (représentative de la quantité en surface et en volume, laquelle est différente du taux de recouvrement *cf. paragraphe 1.1.3. p.162*) en fonction de la vitesse de défilement.

1.2.1. Qualité du dépôt

Nous entendons par qualité, la répartition des cristaux au sein de la mèche et leur morphologie selon leur position dans la mèche. Les dépôts étudiés dans ce paragraphe ont été réalisés avec un **flux neuf de K2 lot 1**.

1.2.1.1. Répartition du dépôt dans la mèche (étude à l'échelle de la mèche)

La *Figure IV-17* montre le dépôt de cristaux réalisé à 1 m/min, à la surface (*a*) et au cœur de la mèche (*b*). En surface, le dépôt de cristaux se répartit en amas denses et est d'épaisseur relativement homogène. Au contraire, au cœur de la mèche, les cristaux déposés sur les fibres sont éparses et le dépôt est inhomogène. Des amas de petits cristaux ou des gros cristaux se trouvent parfois isolés sur certaines fibres.

Pour une vitesse de défilement plus élevée, 5 m/min, les mêmes observations peuvent être faites entre la surface et le cœur de la mèche : les cristaux sont en plus grande quantité en surface. Si nous comparons les *Figure IV-17-a* et *Figure IV-18-a*, nous voyons que le dépôt est moins dense et homogène aux vitesses de défilement plus rapides, ce qui peut s'expliquer par un temps de séjour plus faible dans la solution aqueuse. Une différence de traitement au flux au cœur de la mèche n'est, par contre, pas observable.

En résumé, pour des faibles vitesses de défilement, le dépôt est dense et homogène en surface et une différence de traitement est observée entre la surface et le cœur de la mèche. Aux rapides vitesses de défilement, le dépôt est moins dense et moins homogène en surface et il y a toujours moins de flux au cœur qu'à la surface de la mèche.

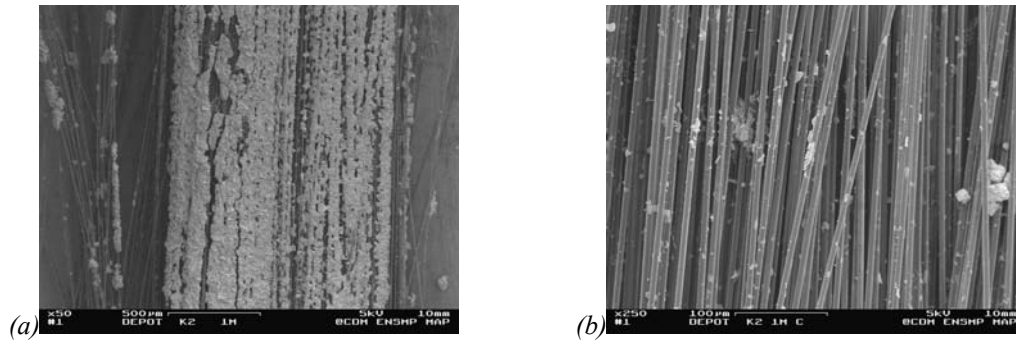


Figure IV-17 : Mèche de fibres T700S traitées au flux (K2 lot 1) à 1m/min : surface de la mèche (a), cœur de la mèche (b)

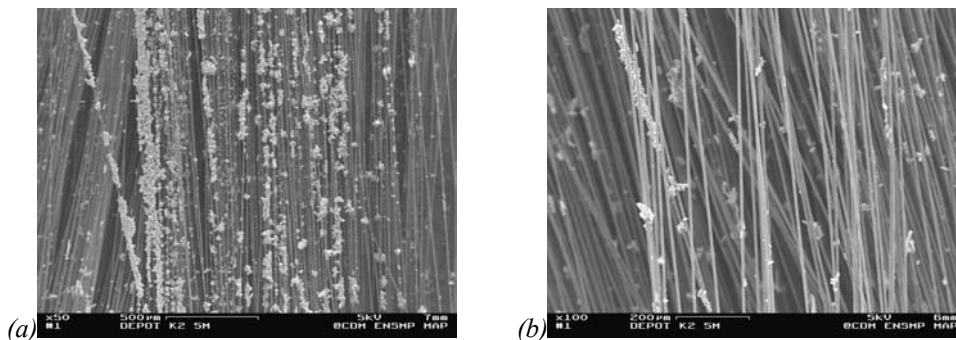


Figure IV-18 : Mèche de fibres T700S traitées au flux (K2 lot 1) à 5m/min : surface de la mèche (a), cœur de la mèche (b)

1.2.1.2. Morphologie des cristaux (étude à l'échelle de la fibre)

Les micrographies suivantes (cf. Figure IV-19 et Figure IV-20) montrent que les cristaux de flux sont peu adhérents aux fibres et semblent simplement posés à la surface des fibres. Les morphologies des cristaux de flux sont différentes selon qu'ils sont situés sur des fibres en surface ou au cœur de la mèche.

Il s'avère qu'à cette échelle plus fine, des amas de cristaux, répartis de façon non continue (des portions de fibres revêtues de gros amas alternent avec des portions de fibres nues), sont observables à la surface de la mèche. Différentes morphologies et tailles sont identifiées :

- Des **cristaux allongés** de forme colonnaire ou basaltique **croissent perpendiculairement à l'axe des fibres**, leur longueur variant du micron à la dizaine de microns (cf. Figure IV-19-a),
- Des **cristaux cubiques**, d'arêtes inférieures au micron à une dizaine de microns (cf. Figure IV-19-b),
- Des **cristaux aciculaires très fins, de type aiguilles**, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et quelques microns de longueur (cf. Figure IV-19-c).

Des morphologies de type (a) et (c) ont été observées par Schamm [4] et Pelletier [2], avec toutefois des tailles de cristaux plus importantes. Ceci peut être attribué à la quantité de flux déposée, comme nous allons le voir ultérieurement et donc en l'occurrence à la méthode de traitement (discontinu pour

Pelletier, associé à des temps de séjour en solution aqueuse plus longs). **Les cristaux cubiques non observés par Schamm et Pelletier pourraient être attribués à la présence de K3, qui possède une structure cristalline cubique à faces centrées.** Cela se vérifie d'autant plus que rares sont les études menées en présence de K3, la plupart des auteurs traitant les fibres de carbone au K2 pur (structure cristalline orthorhombique ou monoclinique).

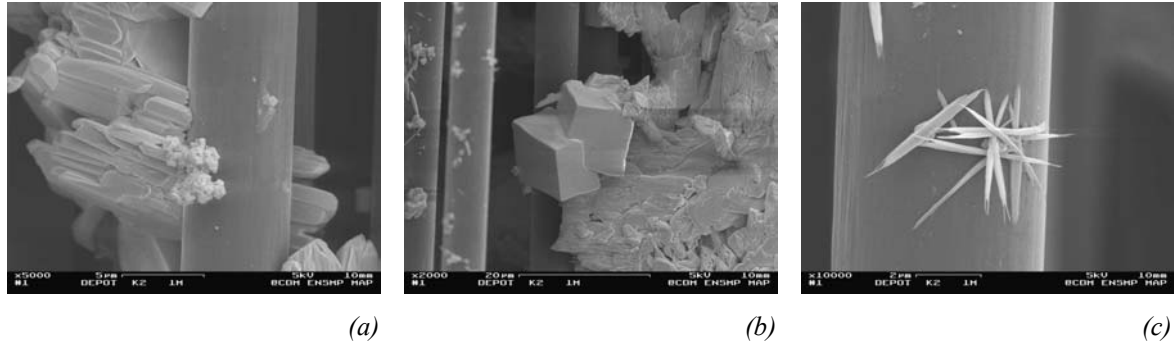


Figure IV-19 : Morphologie des cristaux de flux en surface de la mèche traitée à 1 m/min

A cœur, la morphologie des cristaux est différente. La structure cristalline du dépôt est difficilement identifiable. La solution aqueuse a cristallisé **entre les fibres** sous forme d'**amas plus au moins épais selon l'espace inter-fibres disponible** (cf. Figure IV-20-a et b). Sur certains filaments, le dépôt a l'apparence d'un **fin film d'épaisseur régulière** (cf. Figure IV-20-c). Aux endroits où l'espace inter-fibres est grand, se trouvent des **amas de cristaux spongieux** (cf. Figure IV-20-d).

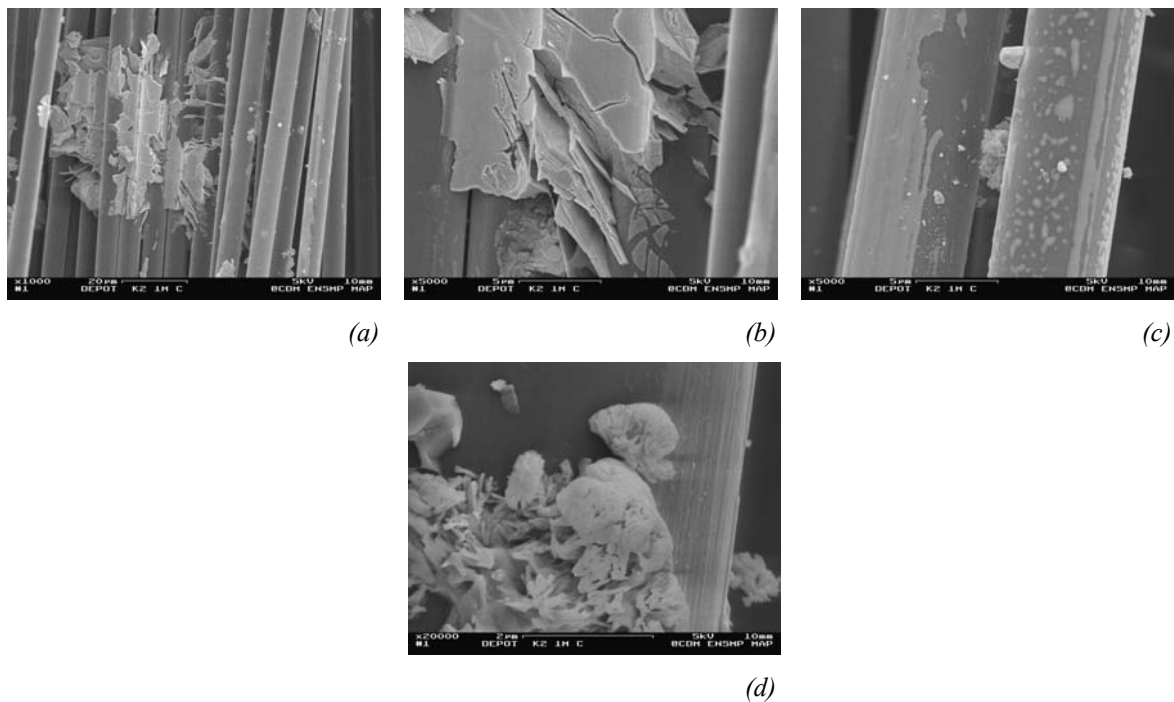


Figure IV-20 : Morphologie des cristaux de flux au cœur de la mèche traitée à 1 m/min

1.2.2. Quantité déposée

Comme nous l'avons souligné en introduction de ce paragraphe, lorsque nous débobinons la mèche pour récupérer les différentes conditions de traitement au flux, une certaine quantité de cristaux est perdue. Nous avons toutefois évalué la quantité de cristaux restant sur la mèche de fibres par des pesées. Pour chaque vitesse de défilement étudiée, nous avons **pesé trois morceaux de mèche d'environ 25 cm prélevés à 2 m d'intervalle**, afin d'estimer la régularité de la quantité de flux déposé **sur une longueur de 4 à 5 m**. A ces prélèvements, on soustrait la masse d'une mèche de fibres de 25 cm de long désensimée à la vitesse de défilement étudiée. **La masse surfacique de flux déposé** est calculée en répartissant de manière homogène la masse de flux sur la surface développée par 12000 fibres de diamètre 7 μm et de longueur 25 cm. Ayant constaté que la répartition du flux est inhomogène, on doit être conscient de la faible signification de cette mesure.

1.2.2.1. Influence de la vitesse de défilement

Les fibres sont ici traitées avec une solution de **flux neuf de K2 lot 1**, à plusieurs vitesses de défilement. Le *Tableau IV-2* montre qu'il y a peu de dispersion à partir des trois mesures réalisées. La quantité de dépôt semble identique, suggérant que **le traitement est régulier sur la longueur et ce quelle que soit la vitesse de défilement étudiée**.

Vitesse de défilement (m/min)	Prélèvement 1 (mg/cm)	Prélèvement 2 (mg/cm)	Prélèvement 3 (mg/cm)	Moyenne (mg/cm)	Masse surfacique de flux (mg/cm ²)
1	2,60	3,01	2,99	2,87 \pm 0,19	0,109 \pm 0,007
5	1,76	2,24	2,18	2,06 \pm 0,21	0,078 \pm 0,008

Tableau IV-2 : Masses surfaciques du flux C₉₅, calculées à partir des pesées de morceaux de mèche traitée au K2 lot 1 à 1 m/min et 5 m/min

D'après la *Figure IV-21*, la quantité de flux diminue quand la vitesse de défilement augmente ou encore quand le temps de séjour dans la solution aqueuse diminue. **Pour les vitesses lentes de défilement, la quantité de dépôt est de l'ordre de 0,1 mg/cm², pour les vitesses rapides de l'ordre de 0,08 mg/cm²**. Nous pouvons nous étonner qu'une aussi faible quantité de flux puisse malgré tout permettre une **infiltration correcte de la mèche de fibres de carbone** (cf. *Figure IV-8-a*). En effet, Pelletier [2] préconise une quantité de flux de 1,5 mg/cm², soit environ 10 fois plus, pour **infiltrer sous argon** des fibres T300 par de l'A7 à 760°C avec un procédé semi-continu (cf. *Chapitre II paragraphe 3.1.*). Schamm [4], quant à elle, indique des quantités variant entre 1 et 10 mg/cm² selon la température du bain d'aluminium pour l'**infiltration sous vide** de fibres SiC par pressage à chaud. Ces deux auteurs infiltrent, sous atmosphère protectrice (argon ou vide), les fibres traitées de façon discontinue et sur de faibles longueurs (quelques décimètres), alors que dans le cas présent nous

infiltrons, sous air ambiant, de grandes longueurs traitées en continu. **Il semblerait donc qu'une faible quantité de flux répartie de façon homogène (i.e. continue) et régulière en surface de la mèche soit tout aussi efficace qu'une quantité plus importante de flux mal répartie pour l'obtention d'une infiltration correcte.**

Toutefois, une autre explication pourrait être envisagée ; elle concernerait l'atmosphère à laquelle se fait l'infiltration de la mèche traitée. En effet, on a pu remarquer par ATD que la réaction exothermique flux/aluminium s'accompagnait d'un gain en masse élevé attribué fort logiquement à l'oxygène de l'air (*cf. paragraphe 1.1.3.2.b.*). D'autre part, souvenons-nous qu'une diminution de la proportion de flux avec l'alumine comme avec l'aluminium provoquait une intensification des réactions exothermiques. C'est pourquoi, nous nous sommes quelque peu attardés sur l'influence de l'atmosphère vis-à-vis de la réactivité du flux envers l'alumine et l'aluminium.

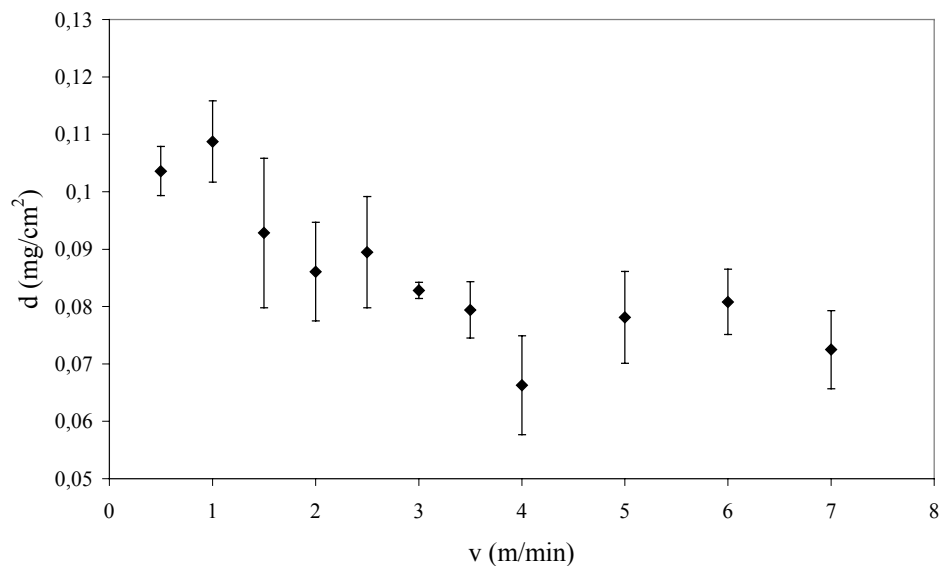


Figure IV-21 : Evolution de la masse surfacique de flux C₉₅ en fonction de la vitesse de défilement

1.2.2.2. Influence de l'atmosphère vis-à-vis de la réactivité du flux envers l'alumine et l'aluminium

La Figure IV-22 présente des ATD menées sur le mélange C₉₅/aluminium à 35 % en masse de flux à 10°C/min sous trois atmosphères différentes : un balayage d'air synthétique, un balayage d'argon et un vide statique de 10⁻¹ mbar. D'une part, il n'est pas noté de réaction flux/alumine aux alentours de 369°C sous atmosphère protectrice (argon ou vide), preuve que le petit exothermique observé sous air entre T_i = 369°C et T_f = 450°C est bien dû à la dissociation de l'alumine par l'aluminium solide. Ceci étant, il est observé vers 450°C, sous atmosphère protectrice, le troisième pic endothermique de la présence de K2 dans le flux. D'autre part, la réaction exothermique flux/aluminium, bien qu'elle commence à la même température T_p, est beaucoup moins intense en l'absence d'oxygène que sous air et n'intervient pas au-delà de la fusion de l'aluminium résiduel.

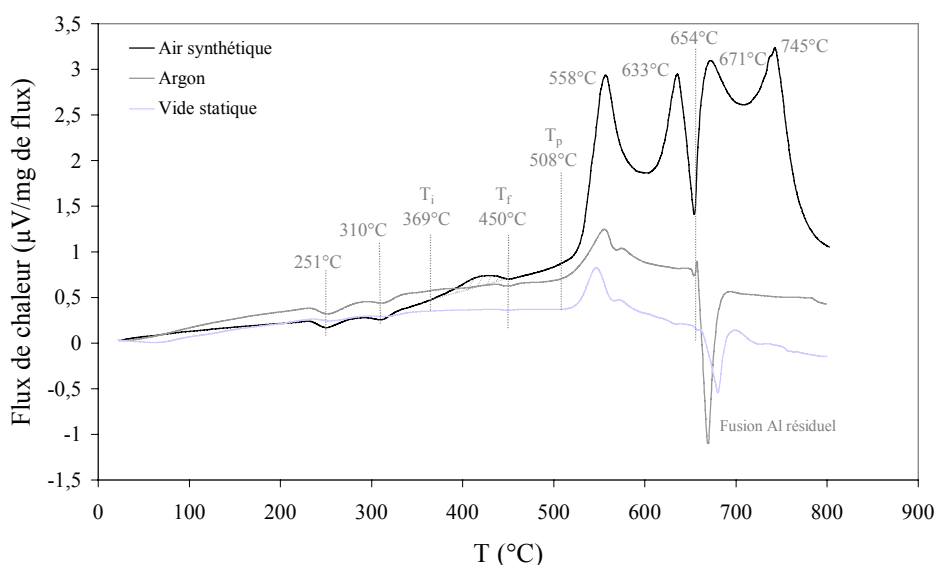


Figure IV-22 : ATD du mélange C₉₅/aluminium à 35 % en masse de flux de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique ou d'argon ou sous un vide statique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Enfin, sous atmosphère protectrice, le fort gain en masse détecté sous air à partir de T_p n'est plus observé. Au contraire, la masse de l'échantillon diminue sous vide comme sous argon. A la différence que sous vide, la perte de masse intervient plus tôt vers 600°C non loin du point de fusion de l'aluminium, indiquant vraisemblablement le début de son évaporation. Notons d'ailleurs que la qualité du vide diminue au cours de l'ATD, le vide passant de 10^{-1} mbar à 1 atm.

Ainsi, il apparaît que **l'oxygène de l'air a un effet fortement bénéfique sur la quantité de chaleur libérée lors de la réaction flux/aluminium**. Le fait de travailler sous air ambiant plutôt que sous atmosphère protectrice expliquerait pourquoi l'infiltration est correcte avec notre pilote, malgré les très faibles quantités de flux déposé sur la mèche de carbone. Au regard des ATD menées à 10°C/min avec des proportions de flux différentes (cf. Figure IV-13), **le paramètre « atmosphère de travail » semble plus important que le « taux de recouvrement »**.

1.2.2.3. Influence de l'état physique du flux

Dans ce paragraphe, nous comparons les masses surfaciques obtenues pour des **traitements au K2 pur (K2 lot 2 ou K2 lot 3)** de la mèche de fibres, le **flux étant successivement neuf, « usagé » ou « usagé »-broyé**.

D'après les masses surfaciques répertoriées dans le *Tableau IV-3*, la quantité de flux déposé diminue quand le flux passe d'un état neuf à un état « usagé », mais reste inchangée pour un état « usagé »-broyé. Les observations au MEB des mèches traitées au flux « usagé » (cf. Figure IV-23) montrent que le dépôt est moins dense en surface et que le cœur de la mèche, contenant très peu de cristaux, est encore moins bien traité qu'avec un flux neuf. Une mèche de fibres T700S traitée avec un

flux « usagé »-broyé de K2 lot 3 (cf. Figure IV-24), présente un taux de recouvrement équivalent à celui issu d'un traitement avec un flux « usagé ». Toutefois, ce dépôt n'est pas homogène (les cristaux ne recouvrent pas toutes les fibres de la surface).

Etat du flux	Prélèvement 1 (mg/cm)	Prélèvement 2 (mg/cm)	Prélèvement 3 (mg/cm)	Moyenne (mg/cm)	Masses surfacique de flux (mg/cm ²)
Neuf	2,14	1,77	1,95	1,95 ± 0,15	0,074 ± 0,006
« usagé »	1,90	1,76	1,56	1,74 ± 0,14	0,066 ± 0,005
« usagé »-broyé	1,60	2,20	2,12	1,97 ± 0,27	0,075 ± 0,010

Tableau IV-3 : Masses surfaciques de flux de K2 lot 2 dans successivement un état neuf, « usagé » et « usagé »-broyé, calculées à partir des pesées de morceaux de mèche traitée à 1 m/min

La masse surfacique ne semble pas rendre compte de l'état du flux sur l'infiltration de la mèche de fibres par l'aluminium liquide. En effet, une qualité d'infiltration différente est clairement constatée selon l'état physique du flux (cf. Figure IV-8), alors que la masse surfacique est quasiment inchangée (cf. Tableau IV-3). **Le taux de recouvrement semble jouer un rôle plus important, puisque le dépôt de flux en surface de la mèche voit sa densité surfacique et son homogénéité varier selon l'état physique du flux employé pour le traitement des fibres.**

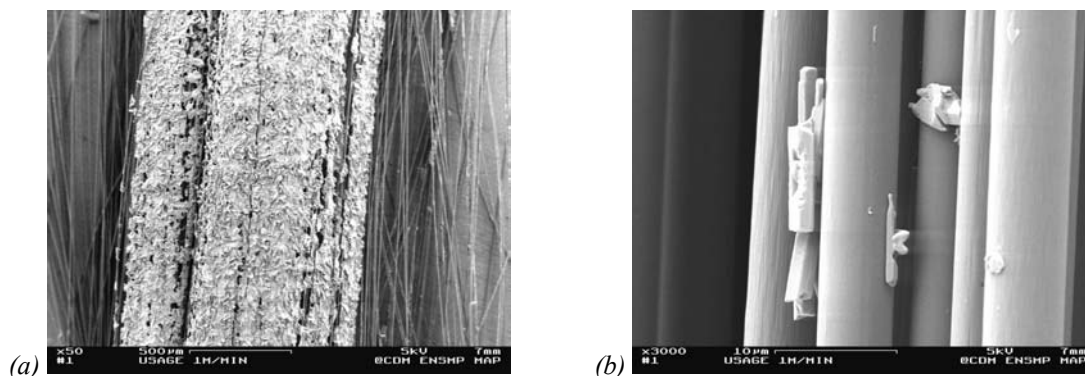


Figure IV-23 : Mèche de fibres T700S traitées au flux (K2 lot 2) « usagé » à 1m/min : surface de la mèche (a), cœur de la mèche (b)

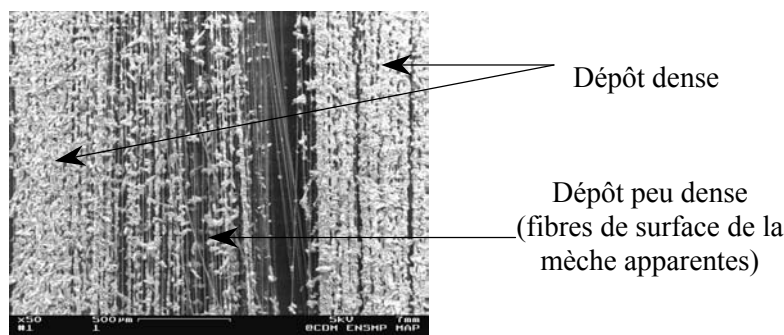


Figure IV-24 : Surface d'une mèche de fibres T700S traitée avec un flux « usagé »-broyé de K2 lot 3 (K2 pur) à 1 m/min

1.2.3. Propriétés des fibres après fluxage

Comme nous l'avons dit au *Chapitre II paragraphe 2.2.1.2.*, le dépôt de K_2ZrF_6 ne modifie presque pas la résistance en traction des fibres et ce quelle que soit la quantité de cristaux déposée, de 5 à 45 mg/cm² [12]. Donc, vu les faibles quantités déposées avec notre procédé, **les fibres ne sont certainement pas dégradées par ce deuxième traitement.** Elles doivent conserver les propriétés obtenues après désensimage, encore faut-il le confirmer. En effet, le four de séchage est maintenu entre 400°C et 600°C selon que la vitesse de défilement varie entre 1 m/min et 3 m/min. Ainsi, ce four de séchage peut permettre une dégradation supplémentaire des fibres, dans la mesure où le dépôt de sels fluorés est discontinu et que l'eau ne mouille pas spontanément les fibres de carbone ($\theta = 85 \pm 2^\circ$ quand des fibres ex-brai non ensimées entrent dans l'eau et $\theta = 29 \pm 1^\circ$ quand elles en sortent [13]). Rappelons également que Schamm [12] effectue un traitement au flux discontinu des fibres avec un séchage en étuve à 100°C, température non dégradante pour les fibres de carbone. Egalement, on peut imaginer que certaines fibres de la mèche peuvent se casser en passant sur les roues de guidage. Aussi, pour ces deux raisons, il conviendrait dans le futur de réaliser des essais de traction sur monofilaments mais également sur mèches.

2. ACTION DU FLUX SUR LE MOUILLAGE

Cette deuxième partie constituée de trois paragraphes relate entre autres les simulations par ATD de l'action des flux de différentes compositions (K2 lot 3, K2 lot 1, K3 synthétique, les cristaux issus de la solution C₉₅ et un flux « usagé »-broyé issu du K2 lot 1). Comme cela a été introduit au *Chapitre II paragraphe 2.2.1.1.*, le flux commence à réagir avec la pellicule d'alumine présente à la surface du bain avant de réagir avec l'aluminium liquide. Ainsi, dans le premier paragraphe, après une présentation succincte des cinq flux étudiés, leur action sur l'alumine puis sur l'aluminium sera exposée. Le second paragraphe, quant à lui, tentera d'apprécier l'effet du flux vis-à-vis de la réaction flux/aluminium liquide par des ATD avec une configuration originale d'échantillon (bicouche). Enfin, dans un troisième paragraphe, nous nous intéresserons au mouillage du carbone par l'aluminium liquide au travers d'un essai du type lame de Wilhelmy et d'essais d'infiltration sur le pilote.

2.1. Compréhension du schéma réactionnel

Afin d'identifier les réactions susceptibles d'avoir lieu dans notre système, des ATD ont été réalisées sur des **mélanges homogènes de poudres flux/alumine et flux/aluminium**. Les résultats seront commentés en terme d'influence de la composition du flux, mais aussi d'influence des paramètres expérimentaux (compactage de l'échantillon, vitesse de chauffe).

2.1.1. Présentation des flux étudiés

Comme nous l'avons dit plus haut, cinq flux vont être étudiés :

- K2 lot 3 : K2 pur,
- K3 synthétique : K3 pur, synthétisé au labo,
- K2 lot 1 : mélange équimassique de K2 et de K3,
- C₉₅ : cristaux issus de l'évaporation d'une solution bi-saturée à 95°C de composition 75 % en masse de K3 et 25 % en masse de K2. Cette solution, obtenue à partir d'un mélange d'eau et de K2 lot 1, est caractéristique de la nature des cristaux déposés à l'intérieur et à la surface de la mèche de carbone,
- K2b lot 1 : résidus de cristaux récupérés de la cuve après une complète évaporation de l'eau, puis broyés. Il s'agit donc du K2 lot 1 « usagé »-broyé.

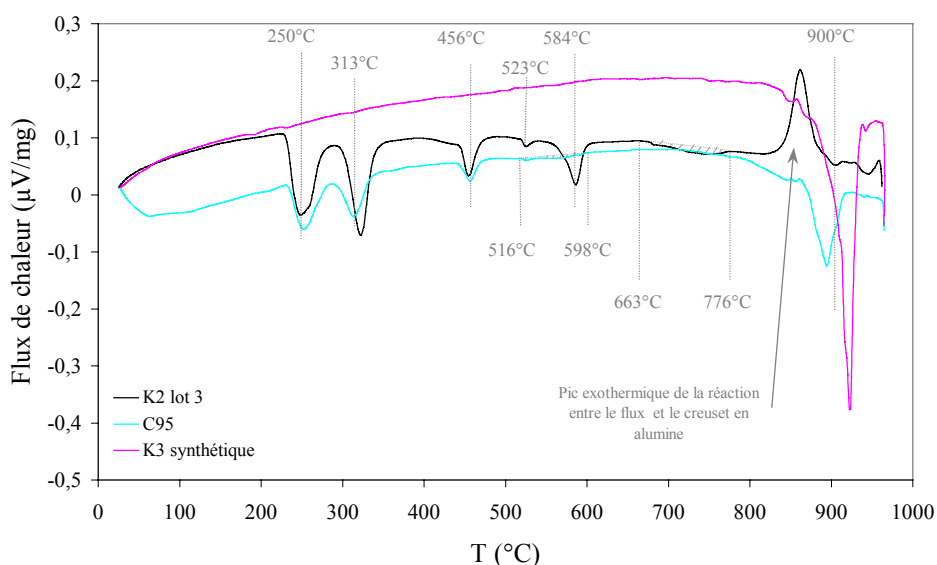


Figure IV-25 : ATD du K2 lot 3, C₉₅ et K3 synthétique de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffé uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux)

A la Figure IV-25, les ATD des flux K2 lot 3, C₉₅ et K3 synthétique sont regroupées.

Les pics caractéristiques des deux composés, K2 et K3, sont clairement identifiés :

- Les 3 pics endothermiques à 250, 313 et 456°C sont représentatifs de réactions à l'état solide d'un flux contenant du K2, le premier liquide n'apparaissant qu'à partir d'environ 520°C. La décomposition du K2 se poursuit par la formation d'un liquide péritectique vers 584°C. Notons également l'existence d'un pic endothermique étendu de faible intensité entre 663°C et 776°C, indiquant la complète fusion du flux K2 lot 3.
- Le pic endothermique de fusion du K3 aux environs de 900°C.

En superposant, par exemple, les ATD du K2 lot 1, C₉₅ et K3, on peut vérifier que la hauteur du pic endothermique vers 900°C respecte assez bien la proportion de K3 contenu dans chacun de ces flux. Ceci étant, on vérifie bien que le K2b lot 1 est plus riche en K2 que son flux mère K2 lot 1 (cf. Figure IV-26). En effet, on observe aussi bien une augmentation de l'intensité des trois pics endothermiques à basse température (caractéristiques du K2) qu'une diminution de l'intensité du dernier pic à haute température (caractéristique du K3).

Il semble que certains événements thermiques, comme le faible pic endothermique étalé sur une centaine de degrés, soient fonction de la mise en solution. En effet, pour le K2 lot 1 neuf, il se situe entre 670°C et 780°C, alors qu'il a lieu à plus faible température (entre 516°C et 598°C) pour le K2b lot 1 « usagé »-broyé (cf. Figure IV-26). Une autre comparaison de ce type entre un flux neuf et un flux « usagé »-broyé est également faite en Annexe 12 pour le K2 lot 3 et le C₉₅. Notons, par ailleurs, que pour un même flux, les courbes ATD sont reproductibles (cf. Annexe 12).

D'un point de vue expérimental par rapport au pilote, les flux les plus intéressants à étudier sont le K2 lot 3, le C₉₅, et le K3. C'est pourquoi, dans la suite, ces flux seront prioritairement étudiés, ceux intitulés K2 lot 1 et K2b lot 1 seront présentés en Annexe.

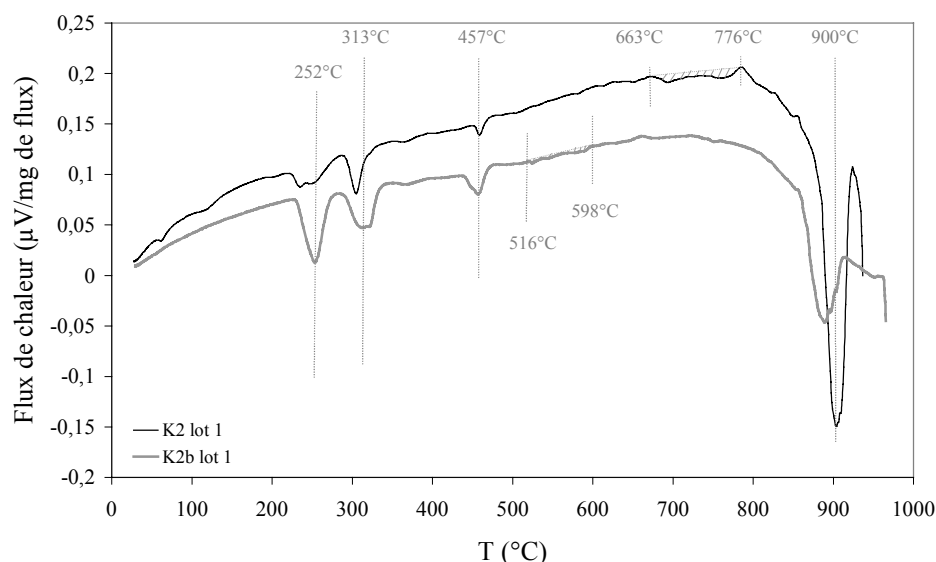


Figure IV-26 : ATD du K2 lot 1 et K2b lot 1 de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux)

2.1.2. Action des flux sur l'alumine

Les échantillons d'ATD ont été préparés à partir d'un mélange de deux poudres : une poudre de flux et une poudre d'alumine α . Une fois réalisé le mélange à **10 % en masse d'alumine** (i.e. 24 % molaire), une masse entre 120 et 160 mg est placée dans un creuset d'alumine de diamètre inférieur à 4 mm. Cette masse de poudre, après un tassement à la main, subit un cycle à **10°C/min sous un balayage d'air synthétique jusqu'à 980°C**, i.e. au-delà du liquidus.

Pour les flux K2 lot 3 et C₉₅, nous retrouvons à la chauffe à **259°C, 306°C et 456°C les trois pics endothermiques caractéristiques de la présence de K2** dans le flux (cf. Figure IV-29). Pour le K2 lot 3 à l'issue du pic endothermique à 456°C, survient vraisemblablement un pic petit exothermique, suggérant assez tôt (vers 470°C) un début de réaction du flux avec l'alumine qui se poursuit par la formation d'un **pic endothermique à 534°C suivi dans la foulée d'un pic exothermique relativement important**. Il s'agit vraisemblablement d'un **phénomène de fusion-réaction**. Comme déjà introduit au *paragraphe 1.1.3.2.b.* de ce même chapitre, **ce pic endothermique correspond très certainement à la formation de cryolithe liquide** à la suite du début de réaction flux/alumine (pic exothermique vers 470°C). La formation de cryolithe est confirmée lors d'un deuxième cycle thermique de cet échantillon dans les mêmes conditions (cf. Annexe 13). Des observations microstructurales sont entreprises à partir des ATD interrompues, l'une à 500°C, l'autre à

580°C, soient respectivement avant et après la formation du pic endothermique à 534°C, qui mettent en évidence la formation d'un liquide à l'issue de la réaction du flux de K2 pur avec l'alumine ($3 \text{ "2KF.ZrF}_4\text{"} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{"6KF.4AlF}_3\text{"} + 3 \text{ ZrO}_2$) (cf. creusets des ATD, Figure IV-27). A la température du bain d'aluminium, cette réaction devient totale. L'ensemble de l'alumine est transformé en zircone (cf. Figure IV-28) puisque d'un point de vue de la proportion molaire le mélange contient un excès de flux non transformé en cryolithe solide ($\text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{KAlF}_4$) de façon à ce que le surplus de flux réagisse, dans un second temps, avec l'aluminium liquide.



Figure IV-27 : Surface libre des creusets ATD du mélange K2 lot 3/10 % mass. alumine après un cycle de 20 à 500°C (a) et de 20 à 580°C (b) à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

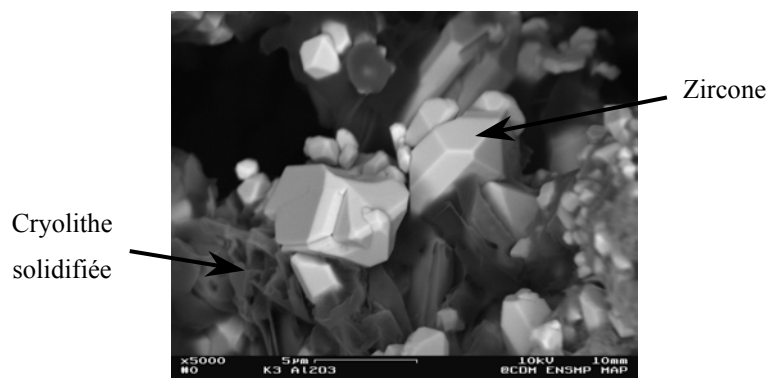


Figure IV-28 : Micrographie type d'un mélange K2 lot 3/10 % mass. alumine après un cycle ATD de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

Quant aux cristaux de flux C_{95} déposés à la surface de la mèche, **ils commencent à réagir avec l'alumine bien au-delà du pic endothermique à 456°C** (cf. Figure IV-29). **La réaction exothermique a lieu vers 527°C**. Il convient de rappeler que cette température de 527°C se retrouve sur les thermogrammes des flux seuls de K2b lot 1 (cf. Figure IV-26) et C_{95} (cf. Figure IV-25) et correspond au petit pic endothermique observé sur l'ATD du K2 lot 3 (cf. Figure IV-29), attribué à un début de réaction entre le creuset alumine et le flux. Contrairement à tous les autres flux étudiés, il apparaît que la réaction exothermique entre Al_2O_3 et C_{95} est à la fois moins intense et moins étendue. Cela peut alors expliquer la présence du pic endothermique vers 585°C, signe de la formation d'un liquide. Il pourrait s'agir du liquide cryolithique comme déjà signalé précédemment ou de la décomposition péritectique du K2 puisque le mélange présente un excès de flux.

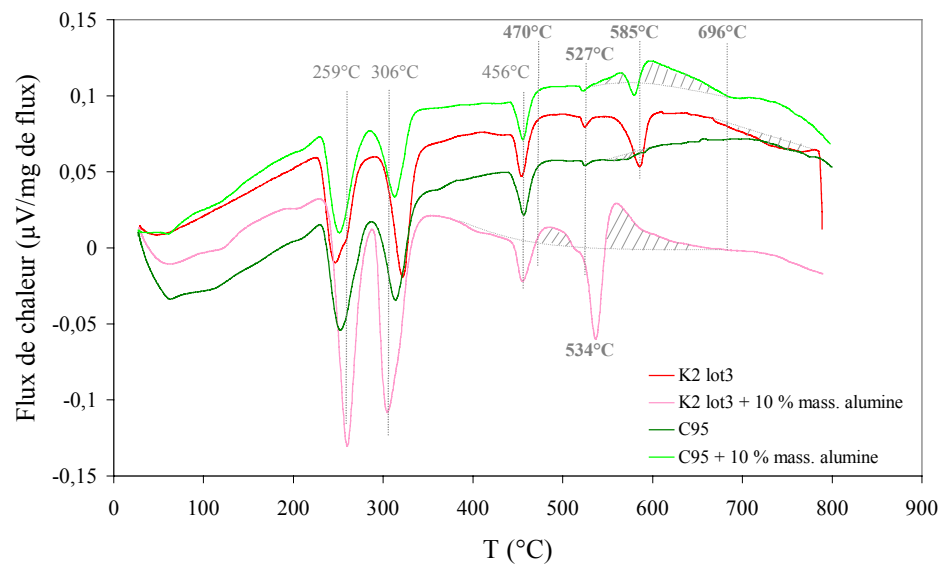


Figure IV-29 : ATD du K2 lot 3, du C₉₅ et de mélanges K2 lot 3/10 % mass. alumine et C₉₅/10 % mass. alumine de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

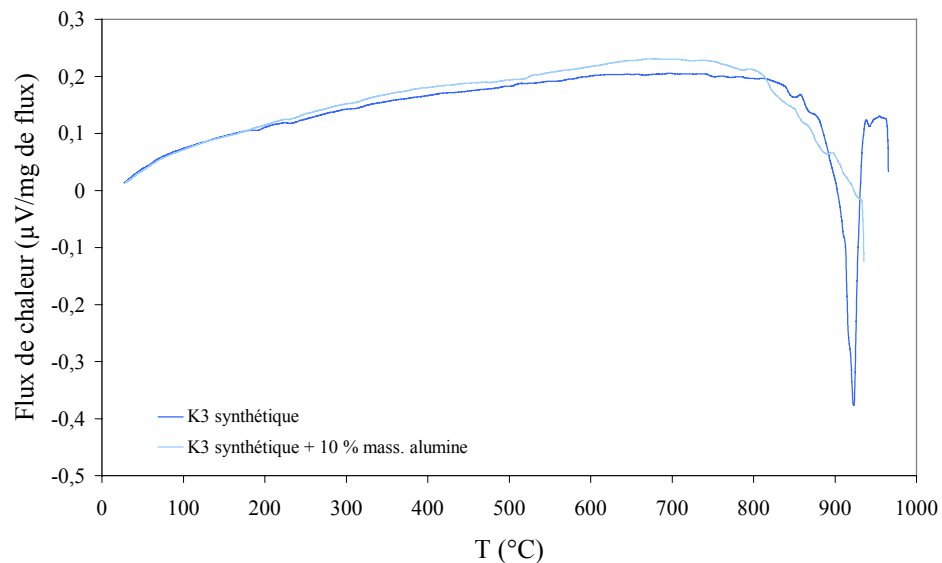


Figure IV-30 : ATD du K3 synthétique et du mélange K3 synthétique/10 % mass. alumine de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Enfin, pour le K3 pur (cf. Figure IV-30), il est noté la présence d'aucun pic de quelque nature que ce soit (endothermique ou exothermique) autre que la fusion du K3, comme observé sur le flux seul. Aussi, la déstabilisation de l'alumine est plus difficilement visible qu'avec les autres flux mais cela ne veut pas dire nécessairement que la réaction avec l'alumine n'intervienne qu'après avoir atteint le solidus du K3. On verra plus tard que l'aluminium peut réagir sous air avec le K3 dès 450°C, preuve qu'il peut dissoudre la pellicule d'alumine pour d'aussi faibles températures.

En résumé, lors de la chauffe, quel que soit le flux, la réaction exothermique entre celui-ci et l'alumine apporte finalement peu de calories pour permettre le mouillage des fibres de carbone par l'aluminium liquide. Cette réaction s'opère le plus souvent entre 470 et 520°C à 10°C/min. Indiquons que l'effet de la vitesse de chauffe a été regardée sur l'amplitude du signal ATD du mélange flux/alumine. Il en ressort qu'une augmentation de la vitesse de chauffe de 10 à 100°C/min n'intensifie pas considérablement le pic exothermique de la réaction entre le flux et l'alumine.

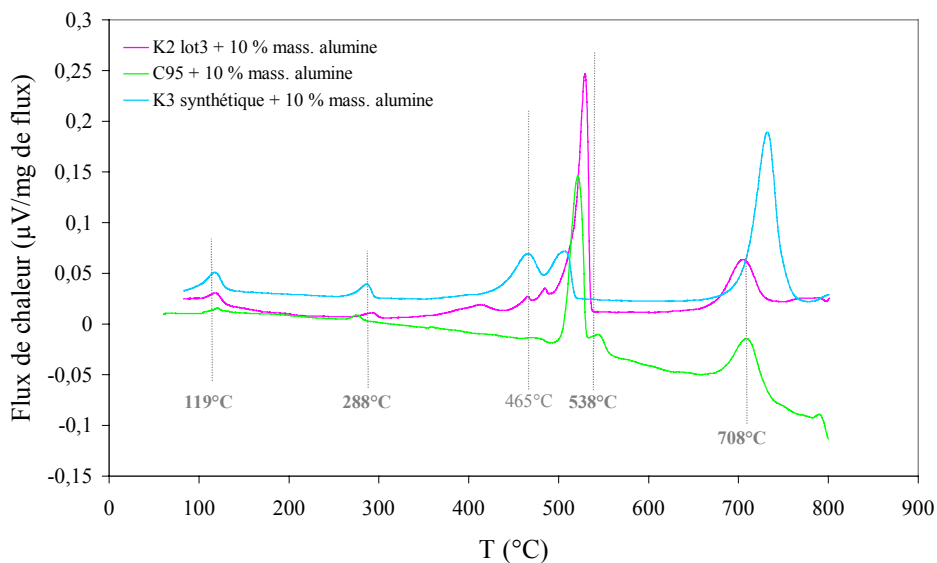
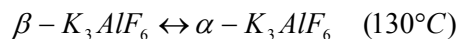
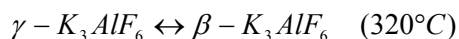


Figure IV-31 : ATD des mélanges K2 lot 3/10 % mass. alumine, C₉₅/10 % mass. alumine et K3 synthétique/10 % mass. alumine de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (refroidissement uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Au refroidissement, après une complète transformation de la poudre d'alumine en zircon à l'issue d'un chauffage à 980°C, il s'opère pour les mélanges étudiés une solidification du liquide cryolithique "6KF.4AlF₃" en présence de zircon et non pas d'alumine. Il semble cependant que cette solidification du liquide cryolithique soit proche de celle en présence d'alumine (*cf. section verticale "6KF.4AlF₃"-Al₂O₃ extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque KF-AlF₃-Al₂O₃-K₂O, Figure II-12*) et ce quelle que soit la nature du flux utilisé. **Le premier pic exothermique vers 708°C correspond à la solidification primaire de K₃AlF₆ ($L \leftrightarrow L + K_3AlF_6$).** Elle s'étend jusqu'à l'apparition de deux autres pics exothermiques, l'un vers 538°C, l'autre vers 465°C correspondant respectivement à la solidification de KAlF₄ ($L + K_3AlF_6 \leftrightarrow L + K_3AlF_6 + KAlF_4$) et de ZrO₂ ($L + K_3AlF_6 \leftrightarrow K_3AlF_6 + KAlF_4 + ZrO_2$). Au terme de la solidification complète du liquide cryolithique (absence totale de liquide), on peut observer deux autres petits pics exothermiques dont les températures au sommet sont respectivement égales à 288°C et 119°C.

Il s'agit des deux transformations allotropiques du composé K_3AlF_6 , à savoir (cf. diagramme de phases $KF-AlF_3$, Figure II-10) :



En Annexe 13, se trouvent les résultats obtenus pour le K2 lot 1 et le K2b lot 1, ainsi que la bonne reproductibilité des événements thermiques caractéristiques de la réaction flux/alumine.

2.1.3. Action des flux sur l'aluminium solide

Les réactions flux/aluminium apportent a priori la quantité de chaleur nécessaire au mouillage des fibres de carbone par l'aluminium liquide. Différents types d'ATD sous un balayage d'air synthétique vont être réalisés : à faible vitesse de chauffe ($10^\circ C/min$) pour bien identifier les réactions, d'une part entre flux et alumine, d'autre part entre flux et aluminium, et à forte vitesse ($100^\circ C/min$) pour se rapprocher autant que possible des conditions d'infiltration sur le pilote et tenter de faire en sorte que l'aluminium liquide réagisse avec le flux. **La configuration d'échantillons étudiée est un mélange homogène flux/aluminium à 65 % en masse de flux.** Par ailleurs, on s'efforcera de regarder la réponse thermique de mélanges homogènes flux/aluminium à l'état compacté et non compacté. L'état compacté reflète certainement plus la réalité dans la mesure où l'aluminium liquide mouille parfaitement les fibres revêtues de flux, après qu'une partie de ce flux ait dissout la pellicule d'alumine. Bien souvent, une ATD sera constituée de deux cycles successifs pour apprécier la ligne de base difficilement identifiable au premier chauffage, ceci afin d'entreprendre des calculs d'aire des pics exothermiques. On s'intéressera plus particulièrement aux pics exothermiques issus de la réaction flux/aluminium.

Nous remarquons, à l'issue du premier cycle, un gain de masse de l'échantillon d'environ 25 % pour les compactés à $10^\circ C/min$, d'environ 20 % pour les non compactés à $10^\circ C/min$ et de seulement 5 % pour les non compactés à $100^\circ C/min$ (cf. Annexe 14). Ce gain de masse se manifeste essentiellement au moment de la formation du grand pic exothermique et ne cesse d'augmenter avec la température. Ce phénomène doit être certainement attribué à l'oxydation de l'aluminium, comme déjà suggéré précédemment. Par contre, lors du second cycle pour les ATD à $10^\circ C/min$, aucune prise de masse supplémentaire n'est observée, suggérant la relative bonne protection de l'aluminium résiduel par la cryolithe liquide et l'alumine formée au premier cycle. Toutefois, lors du second cycle, pour les ATD à $100^\circ C/min$, il est noté un léger gain de masse qui s'expliquerait par une plus grande évaporation du flux (notamment le fluor), à partir de $700^\circ C$ et une moins grande formation d'alumine au premier cycle.

2.1.3.1. ATD à vitesse lente (10°C/min)

Dans un premier temps, des ATD à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique jusqu'à 980°C ont été menées sur des mélanges homogènes flux/aluminium à l'état compacté et non compacté pour identifier les étapes clés de la réaction flux/aluminium. Aussi, on privilégie ici les réactions entre l'aluminium solide et le flux. Les résultats des flux K2 lot 1 et K2b lot 1 se trouvent reportés en Annexe 15.

a) Mélanges compactés

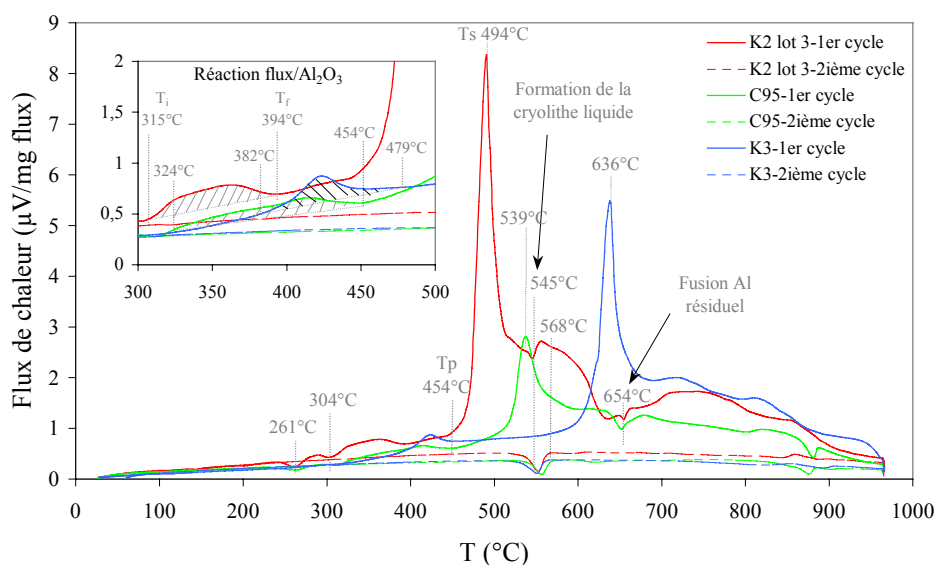


Figure IV-32 : ATD des mélanges compactés K2 lot 3/35 % mass. aluminium, C₉₅/35 % mass. aluminium et K3 synthétique/35 % mass. aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement du premier et second cycle, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Avec les **flux contenant du K2** (K2 lot 3, C₉₅, K2 lot 1 et K2b lot 1), il est observé à la chauffe deux **pics endothermiques à 261 et 304°C** (cf. Figure IV-32), déjà identifiés à partir des flux seuls (cf. paragraphe 2.1.1.). Toutefois, le troisième pic endothermique vers 450°C n'est pas observé dans le mélange flux/Al car il se trouve le plus souvent masqué dans le **pic fortement exothermique dont le pied du pic (Tp) varie de 412 à 568°C selon la nature du flux** (cf. Tableau IV-4). Ce pic fortement exothermique est le siège d'une **réaction entre le flux et l'aluminium solide** exempt de sa pellicule d'alumine, conduisant successivement à la formation de cryolithe solide puis liquide et de zirconium libre, lequel se combine à l'aluminium solide puis éventuellement liquide avec formation de Al₃Zr. Aussi, le **pic exothermique de faible intensité qui s'étend aux basses températures entre Ti et Tf** (cf. encart de la Figure IV-32) doit refléter la dissolution de la pellicule d'alumine par le flux, comme le suggéraient déjà les ATD sous atmosphère contrôlée. Le second cycle permet de confirmer qu'au chauffage **un liquide cryolithique s'est formé vers 545°C** que seul

le K2 lot 3 laisse entrevoir dès le premier chauffage. L'ensemble des quatre flux contenant du K2 laissent apparaître, à la première chauffe, un **liquide résiduel d'aluminium vers 654°C**, preuve que le mélange présente plus d'aluminium qu'il n'en faut pour transformer complètement le flux en cryolithe et en zirconium. **Cet aluminium résiduel peut alors réagir avec le zirconium libéré, si toutefois tout n'a pas encore réagi, pour former de nouveau de l'intermétallique Al_3Zr** . Mais, on peut également supposer que cet aluminium résiduel réagisse avec l'oxygène de l'air ($\frac{4}{3} Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3} Al_2O_3$, $\Delta G^\circ = -898$ kJ/mol de O_2 à 700°C [14]), contribuant à un apport calorifique supplémentaire. On en veut pour preuve que l'on n'observe plus la fusion de l'aluminium au second chauffage.

Au refroidissement, un seul pic est visible. Il s'agit de la **solidification eutectique du liquide cryolithique en K_3AlF_6 , $KAlF_4$ et Al_2O_3 vers 510°C** (cf. section verticale " $6KF \cdot 4AlF_3$ "- Al_2O_3 extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque $KF-AlF_3-Al_2O_3-K_2O$, Figure II-12).

Flux	Etat de l'échantillon	λ (°C/min)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)	T_s (°C)	A (°C.μV.mg ⁻¹)
K2 lot 3	Non compacté	10	306	443	483	510	254,3
C ₉₅			332	515	515	551	138,4
K3			365	530	593	654	150,9
K2 lot 1			345	550	550	588	166,6
K2b lot 1			402	532	532	558/718	145,1
K2 lot 3	Compacté	10	315	394	454	494	511,9
C ₉₅			324	454	454	539	255,5
K3			382	479	568	636	265,8
K2 lot 1			400	484	484	532	269,3
K2b lot 1			329	412	412	465/620	264,5

T_i , T_f : température d'initiation et de fin de la réaction flux/alumine

T_p , T_s : température du pied du pic et du sommet de la réaction flux/aluminium

A : aire par mg de flux de la réaction exothermique flux/aluminium entre T_p et 710°C (température usuelle du bain d'aluminium liquide sur le pilote, $T_{consigne} = 730^\circ C$)

Tableau IV-4 : Valeurs caractéristiques déduites à partir des courbes d'ATD réalisées avec des mélanges compactés et non compactés de poudres K2 lot 3/aluminium, C₉₅/aluminium, K3 synthétique/aluminium, K2 lot1/aluminium et K2b lot 1/aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

Le **K3 pur** se démarque des flux précédents, notamment par l'absence de pics endothermiques aux basses températures. Seul, **un petit pic exothermique apparaît vers $T_i = 382^\circ C$** , lié certainement à la réaction du flux avec la pellicule d'alumine. **Ce n'est qu'après avoir atteint 568°C (pied du pic) que l'aluminium solide réagit avec le flux s'accompagnant de la formation de**

Al₃Zr. Dans le cas présent, la fusion de l'aluminium résiduel vers 650°C n'est pas observée car son pic endothermique se superpose au grand pic exothermique.

De nouveau, au refroidissement, il est observé la fin de solidification eutectique du liquide cryolithique en K₃AlF₆, KAlF₄ et Al₂O₃ vers 510°C.

b) Mélanges non compactés

De nouveau, avec les flux contenant du K2, on observe les deux pics endothermiques à 249 et 305°C et l'absence de celui situé vers 450°C, pour les mêmes raisons que précédemment. Pour l'ensemble des flux, on retrouve le même schéma réactionnel, à savoir : une réaction du flux avec l'alumine entre 306 et 550°C (cf. *Tableau IV-4*) suivie d'une réaction entre le flux non transformé et l'aluminium pur. La réaction vis-à-vis de l'alumine se manifeste par un petit pic exothermique alors que celle vis-à-vis de l'aluminium se traduit par un grand pic exothermique. De nouveau, il est observé vers 654°C la fusion de l'excès d'aluminium, sauf pour le K3 dont le sommet du pic exothermique correspond à la température de fusion de Al. **Contrairement au mélange compacté, le mélange non compacté présente une température plus grande au pied (T_p) et au sommet (T_s) du plus grand pic exothermique.** Par ailleurs, c'est avec le K2 lot 3 que ces températures sont les plus faibles et avec le K3 synthétique qu'elles sont les plus élevées. En ce qui concerne l'aire A du pic exothermique par mg de flux, ce sont les mélanges compactés qui présentent de loin les plus grandes valeurs (cf. *Tableau IV-4*). **Quel que soit l'état de l'échantillon (compacté ou non), c'est le K2 lot 3 qui présente l'aire du pic de réaction la plus élevée, i.e. qui permet le dégagement de chaleur le plus élevé.**

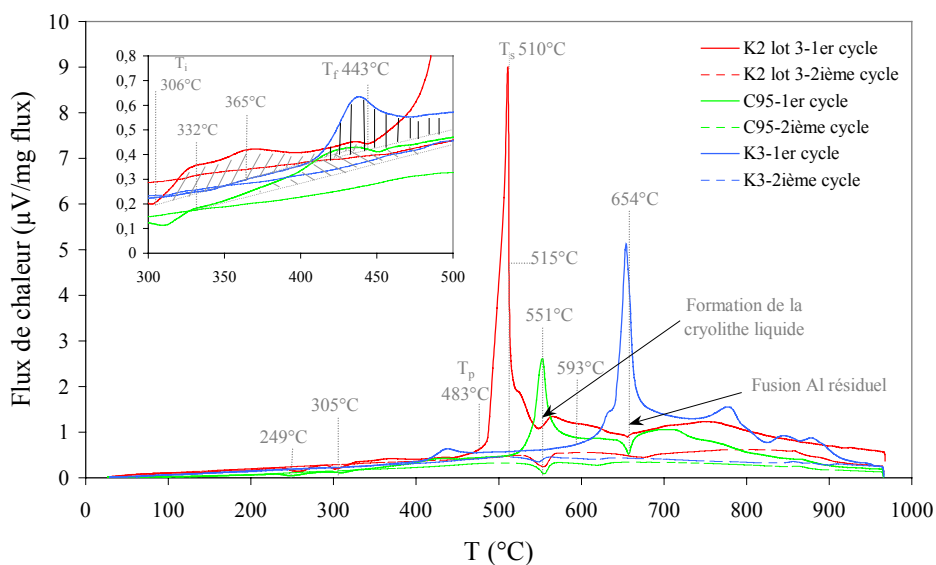


Figure IV-33 : ATD des mélanges non compactés K2 lot 3/35 % mass. aluminium, C₉₅/35 % mass. aluminium et K3 synthétique/35 % mass. aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Enfin, au refroidissement, il est observé, pour l'ensemble des flux étudiés, le même événement thermique, à savoir : la fin de solidification eutectique du liquide cryolithique vers 510°C.

2.1.3.2. ATD à vitesse rapide (100°C/min)

On se propose ici, par des ATD à vitesse rapide, de simuler au mieux l'infiltration sur le pilote. Toutefois, il est considéré de nouveau un mélange homogène et non compacté de poudres flux/aluminium (65% en masse de flux) ce qui en définitive représente encore assez mal ce qui se passe réellement lors d'un essai d'infiltration. En effet, **l'aluminium réagit avec le flux alors qu'il est à l'état solide et non à l'état liquide**. En revanche, il est clair que pour de fortes vitesses de chauffe l'exothermicité des pics est amplifiée. Aussi, il faut alors adopter une gamme de mesure adéquate dont le choix est expliqué en *Annexe 16*. Dans cette annexe sont regroupés également les résultats obtenus avec K2 lot 1/K2b lot 1 et K2 lot 3/K2b lot 3.

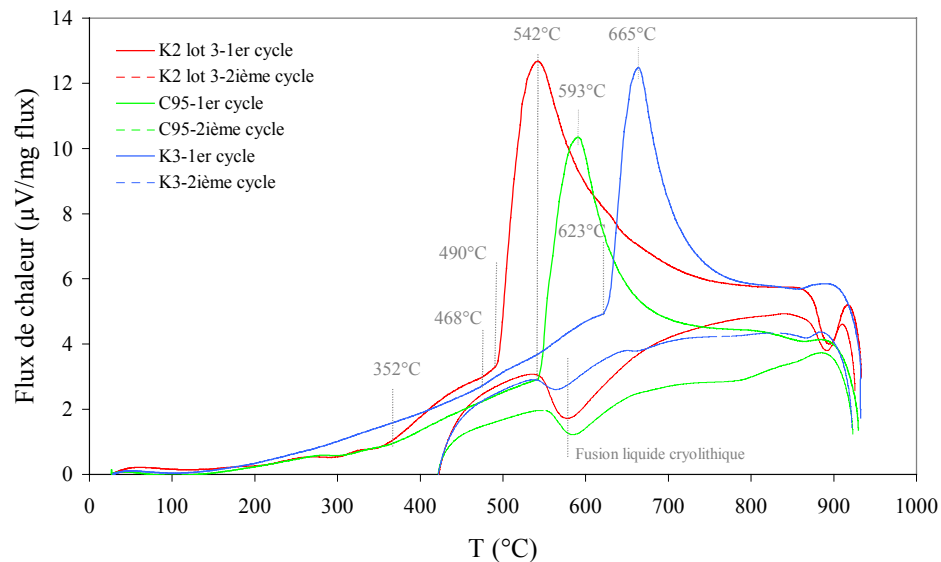


Figure IV-34 : ATD des mélanges non compactés K2 lot 3/35 % mass. aluminium, C₉₅/35 % mass. aluminium et K3 synthétique/35 % mass. aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

D'après la Figure IV-34 et la Figure 16-3 en Annexe 16 pour le K2 lot 1 et K2b lot 1, on ne distingue pas, entre 352°C et la température du pied du pic exothermique, la réaction entre le flux et l'alumine comme pour une chauffe à 10°C/min. Seule une dérive de la ligne de base est notée. Par ailleurs, les températures au pied et au sommet du grand pic exothermique augmentent avec la vitesse de chauffe et le classement des flux par T_p et T_s croissantes reste pratiquement inchangé (cf. Tableau IV-5). Un calcul des aires du pic exothermique par mg de flux indique une plus grande exothermicité avec l'accroissement de la vitesse de chauffe et donne encore le K2 lot3 comme le flux conduisant à la réaction la plus exothermique. Enfin, le deuxième

cycle permet de bien distinguer le début de fusion et la fin de solidification du liquide cryolithique dont les températures respectives sont 575 et 493°C, soient des températures légèrement décalées, comparées à celles déterminées à 10°C/min.

Flux	T _p (°C)	T _s (°C)	A (°C.μV.mg ⁻¹)
K2 lot 3	490	542	1135,4
C ₉₅	542	593	756,5
K3	623	665	484,6
K2 lot 1	600	646	493,5
K2b lot 1	513	559	516,7

Tableau IV-5 : Valeurs caractéristiques déduites à partir des courbes d'ATD réalisées avec des mélanges non compactés de poudres K2 lot 3/aluminium, C₉₅/aluminium, K3 synthétique/aluminium, K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique

2.2. Simulation de la réaction flux/bain aluminium liquide

On se propose cette fois-ci de simuler par ATD la réaction flux/alumine puis flux/aluminium dans les conditions les plus proches de l'infiltration sur le pilote. En effet, le mélange homogène de poudres flux/aluminium représente finalement assez mal ce qui se passe réellement lors d'un essai d'infiltration car l'aluminium réagit avec le flux à l'état solide et non à l'état liquide, que la vitesse de chauffe soit grande ou faible. En pratique, le flux sous forme de cristaux de taille variable est déposé de façon plus ou moins uniforme sur les fibres. Aussi, lorsque la mèche pénètre dans le bain d'aluminium liquide, certains de ces cristaux de flux dissocient l'alumine puis ensuite l'aluminium liquide vient au contact d'autres cristaux de flux. Il s'agit d'un contact surfacique et non volumique et ce d'autant plus, que le flux conserve son état solide malgré une température de bain au voisinage de 710°C car l'infiltration en continu et rapide se fait hors équilibre thermique.

Les différentes phases en présence seront analysées en EDS et leur morphologie sera observée en microscopie électronique à balayage.

2.2.1. Analyses thermiques différentielles à 100°C/min sur des bicouches

Ainsi, nous avons repensé la configuration de l'échantillon (cf. Figure IV-35) : **un bicouche flux/aluminium avec 45 % en masse de flux**. Le flux est tout d'abord compacté à 200 kg (soit 280 MPa), puis est ajoutée la poudre d'aluminium et le tout est compacté à 800 kg (soit 1120 MPa). **Le flux et l'aluminium sont**

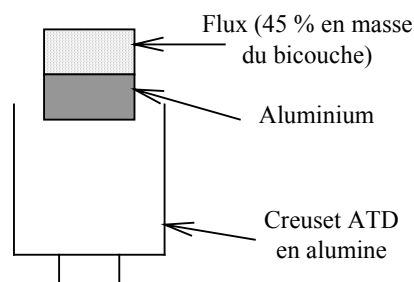


Figure IV-35 : Schéma de l'échantillon d'ATD

alors séparés par une interface plane d'environ 7mm^2 , qui est la même quelle que soit la composition du flux.

Une fois encore, seuls le K2 lot 3, C₉₅ et K3 sont ici présentés, les résultats obtenus avec le K2 lot 1 étant reportés en *Annexe 17*. Le flux est placé au-dessus de l'aluminium pour minimiser le contact avec l'alumine du creuset. De plus, les vitesses de défilement, supérieures à 0,5 m/min, se traduisent lors d'essais sur le pilote par des vitesses rapides de chauffe (~ 4000 à $6000^\circ\text{C}/\text{min}$) et ce d'autant plus que les fibres de haute conductivité thermique arrivent dans l'aluminium liquide à une température supérieure à 700°C . La vitesse de chauffe maximum autorisée par l'analyseur thermique est de **$100^\circ\text{C}/\text{min}$** . Cette vitesse n'est contrôlée qu'à partir d'une température consigne variant de 350 à 980°C , soit une température échantillon variant de 175°C à 875°C . En revanche, cette vitesse n'est pas contrôlée au refroidissement. Les ATD ont été menées **jusqu'à 800°C sous air atmosphérique et statique**.

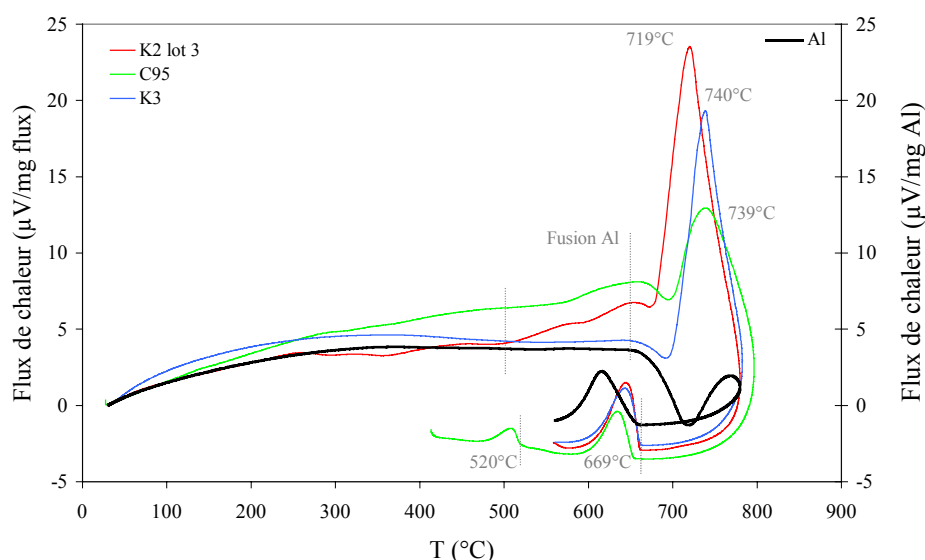


Figure IV-36 : ATD de trois bicouches K2 lot 3/aluminium, C₉₅/aluminium et K3 synthétique/aluminium et de l'aluminium seul de 20 à 800°C à $100^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air atmosphérique et statique (flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux au-dessus de l'aluminium)

La vitesse de chauffe employée pour le cycle thermique et la gamme de mesure choisie pour retranscrire la forte exothermicité de certaines réactions, ne permettent pas d'observer les pics endothermiques caractéristiques de la présence du K2 (cf. Figure IV-36). Pour le **K2 lot 3, à la chauffe**, le flux de chaleur quitte la ligne de base vers 500°C , puis un **pic fortement exothermique est observé à 719°C** (sommet du pic). Le pic endothermique de la fusion de l'aluminium est faible. Il est en partie masqué par le pic exothermique qui s'étend de 680°C à 750°C . Aussi, la réaction flux/Al est amorcée dès l'apparition de la première goutte d'aluminium liquide. Pour le C₉₅, le signal ATD (flux de chaleur) quitte la ligne de base à une température plus élevée. En conséquence, le début de fusion de l'aluminium est plus visible, puis est masqué une fois encore par **la réaction exothermique**

flux/aluminium dont la température au sommet est de 739°C. Pour le **K3**, le signal ATD quitte la ligne de base au début de la fusion de l'aluminium, qui a lieu à la même température que pour l'aluminium seul. Le **sommet du pic exothermique de la réaction flux/aluminium a lieu à 740°C.** Au refroidissement, quelle que soit la composition du flux, deux pics de solidification sont observés, l'un à 669°C, température de solidification de l'aluminium, et l'autre à 520°C, température de fin de solidification du liquide cryolithique. Notons que plusieurs ATD ont été faites pour chaque bicouche, nous pouvons ainsi dire que les températures au sommet du pic exothermique sont précises à 5°C près (*cf. Annexe 17*). Nous remarquons, à l'issue du premier cycle jusqu'à 800°C, un gain de masse de l'échantillon d'environ 2%, attribué encore une fois à l'oxydation de l'aluminium. Cette prise de masse se poursuit lors d'un éventuel second cycle.

Comme le laissent déjà présager les ATD à 100°C/min sur les mélanges homogènes flux/aluminium (*cf. Figure IV-34*), **la réaction exothermique flux/aluminium a lieu de nouveau pour les bicouches à des températures d'autant plus élevées que la teneur en K2 du flux diminue.** Mais, toutefois, dans le cas d'une réaction en surface et non en volume, la fourchette de température entre le K2 pur et le K3 pur est beaucoup plus étroite : une vingtaine de degrés pour les bicouches contre 120°C pour les mélanges homogènes. Nous pouvons également noter que l'embase (ou élargissement) de ce pic exothermique diminue avec une moins grande teneur en K2. L'exothermicité, i.e. la quantité de chaleur dégagée, varie en fonction de la composition du flux (*cf. Tableau IV-6*). Ainsi, nous pouvons **classer la composition des flux par ordre décroissant de l'exothermicité de la réaction flux/Al : K2 lot 1 (50 % en masse de K2), K2 lot 3 (K2 pur), K3 pur et C95, qui est bien en deçà des flux « neufs »** (*cf. Annexe 17*). Par rapport au procédé d'élaboration développé, il nous faut **choisir une composition de flux qui permette la plus grande réaction exothermique alors que l'aluminium est liquide et que sa température au sommet est voisine de celle du bain d'aluminium, soit 710°C.** Aussi, nous choisirons un flux de type K2 lot 3 qui offre le meilleur compromis entre ces deux conditions aux limites.

Flux	T _p (°C)	T _s (°C)	A (°C.µV.mg ⁻¹)
K2 lot 3	671	719	516,1
C ₉₅	690	739	219,0
K3	690	740	478,1
K2 lot 1	677	727	532,2

Tableau IV-6 : Valeurs caractéristiques déduites des courbes d'ATD réalisées avec des bicouches K2 lot3/aluminium, C₉₅/aluminium, K3 synthétique/aluminium et K2 lot 1/aluminium de 20 à 800°C à 100°C/min sous air atmosphérique et statique

2.2.2. Les différentes phases en présence

Afin d'identifier les phases formées au cours de la réaction flux/aluminium, nous avons observé au MEB les coupes des creusets ATD après les avoir métallisés à l'or-palladium. Puis, nous avons réalisé des microanalyses en EDS pour déterminer les compositions de ces phases.

Les trois creusets (K2 lot 3, K2 lot 1 et K3) présentent les mêmes phases. Avant toute chose, nous pouvons constater que le creuset en alumine n'a pas trop réagi. Après réaction, le bicouche flux/aluminium s'est transformé en un amalgame poreux contenant deux phases B et C, et entouré d'une troisième phase A (*cf. Figure IV-37*). **La phase A, de structure feuilletée**, est présente essentiellement en surface de l'amalgame mais se trouve piégée aussi à l'intérieur de certains pores. **En conséquence, cette phase A semble être une phase de plus faible densité. Il s'agit vraisemblablement de cryolithe solidifiée (cf. théorie de Schamm développée au Chapitre II paragraphe 2.2.1.1.).** La phase C est localisée dans la phase B sous forme d'inclusions géométriques et de taille très variable (arête inférieure au micron jusqu'à une dizaine de microns). Cette phase C a tendance également à ségréger autour des pores. Il s'agit certainement de l'intermétallique Al_3Zr présent dans la matrice d'aluminium B.

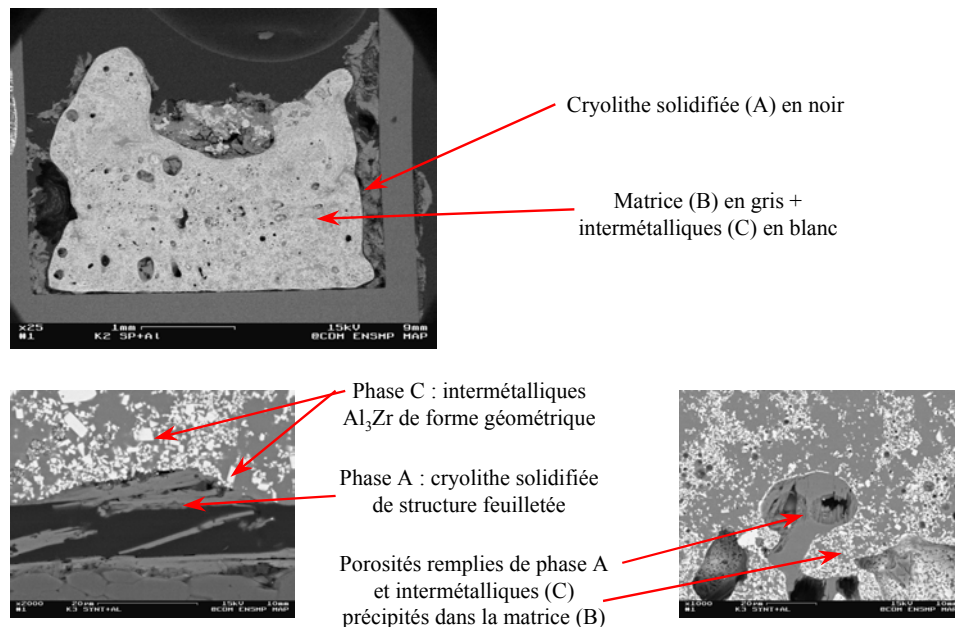


Figure IV-37 : Identification des phases dans le creuset d'ATD du bicouche K3/Aluminium

Les résultats des analyses EDS sont répertoriés dans le *Tableau IV-7*. Dans ce tableau, nous n'avons reporté que les éléments chimiques a priori présents dans notre système. Les analyses confirment nos hypothèses émises précédemment. **La phase A contient les éléments chimiques O, F, Al et K, il s'agit donc bien de cryolithe solidifiée** puisque, d'après la section verticale " $6\text{KF}.4\text{AlF}_3$ " - Al_2O_3 extraite du diagramme de phases du système ternaire réciproque $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ (*cf.*

Figure II-12), la phase solide est constituée des composés KAlF_4 , K_3AlF_6 et Al_2O_3 . L'élément O pourrait donc être attribué à la présence d'alumine dans la zone analysée. Si on extrait la quantité d'aluminium correspondant à la proportion d'oxygène pour la formation de l'alumine, les pourcentages atomiques des éléments restants sont, par exemple, pour le bicouche réalisé avec le K3 synthétique: 18,5 % at pour Al, 19 % at pour K et 62,5 % at pour F, soit environ la stœchiométrie du composé KAlF_4 . Il semblerait donc que la cryolithe solidifiée soit constituée d' Al_2O_3 et de KAlF_4 . Notons toutefois, que nous n'observons pas d'alumine au MEB dans la structure feuilletée de la cryolithe (cf. Figure IV-37). Une analyse en DRX de ce bicouche met cependant clairement en évidence la présence d'aluminium résiduel, d'intermétalliques Al_3Zr et d'alumine. Par contre, la présence des composés constitutifs de la cryolithe solidifiée n'apparaît pas nettement, que ce soit le KAlF_4 ou le K_3AlF_6 (les pics les plus intenses de ces deux composés n'étant pas identifiés, cf. Figure IV-38). La **phase B** est constituée d'**aluminium pur**, il s'agit donc **de la matrice**. Quant à la **phase C**, elle contient les **éléments Al et Zr** avec un rapport Zr/Al qui vaut 0,35 soit environ 1/3. Il s'agit à l'évidence de composés **intermétalliques Al_3Zr** .

Phases	Eléments recherchés	K2 lot3	K2 lot 1	K3 synthétique
A Cryolithe solidifiée	O	-	17	19,5
	F	61	43,5	42
	Al	22	27,5	25,5
	K	17	12	13
	Zr	-	-	-
B Matrice	O	-	-	-
	F	-	-	-
	Al	100	100	100
	K	-	-	-
	Zr	-	-	-
C Intermétalliques	O	-	-	-
	F	-	-	-
	Al	74,5	73,5	74
	K	-	-	-
	Zr	25,5	26,5	26

Tableau IV-7 : Micro-analyse X des phases présentes dans les bicouches réalisés avec chacun des trois flux envisagés (les compositions sont données en pourcentage atomique de chaque élément)

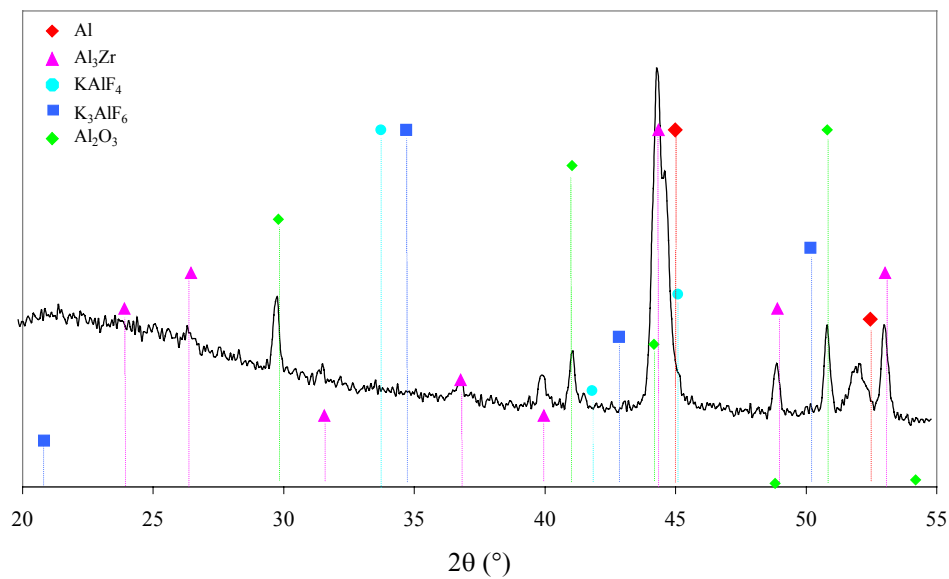


Figure IV-38 : Diagramme de diffraction du bicouche K3/Al après ATD de 20 à 800°C à 100°C/min sous air atmosphérique et statique

2.3. Activation chimique du mouillage C/Al

Ce paragraphe vise à compléter et à confirmer l'étude ATD menée précédemment, c'est-à-dire à choisir la composition du flux permettant l'infiltration la plus correcte de la mèche de fibres. Ainsi, une première partie montrera un dispositif de mesure de l'angle de mouillage développé au laboratoire et analysera les résultats obtenus. Puis, dans une seconde partie, la qualité de l'infiltration sera discutée à partir de l'observation de sections transverses de fils composites obtenus par infiltration en continu d'aluminium sous air atmosphérique avec trois flux différents (K2 lot 3, C₉₅ et K3).

2.3.1. Etude du mouillage : lame de Wilhelmy

2.3.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif développé au laboratoire s'inspire de la méthode de mesure du mouillage par ascension capillaire attribuée à **Wilhelmy**. Il s'agit d'une lame suspendue à une balance qui subit un cycle d'immersion-émersion et dont la force d'équilibrage est donnée en fonction du temps. Dans notre cas (*cf. Figure IV-39*), le mouvement est imposé non pas à l'échantillon mais au liquide par le déplacement du four contenant le creuset d'aluminium liquide. Notons, de plus, que **l'essai se fait sous air ambiant**, contrairement à toutes les mesures d'angle de mouillage (*cf. Chapitre I, paragraphe 2.1.1.2.*), et ce dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions d'élaboration sur le pilote. Les forces s'exerçant sur l'échantillon sont : les forces de pesanteur, la poussée

d'Archimède et les forces de surface. La résultante des forces exercées sur le bras de la balance, diminuée du poids apparent de l'échantillon dans l'air, s'écrit [15] :

$$f = -\rho g S d + l \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

où ρ est la masse volumique du liquide, S la section de l'échantillon, g l'accélération de la pesanteur, d la longueur immergée, l le périmètre de l'échantillon, γ_{LV} l'énergie de surface du liquide, f la force mesurée par la balance et θ l'angle de mouillage du liquide sur la lame (cf. Figure IV-40).

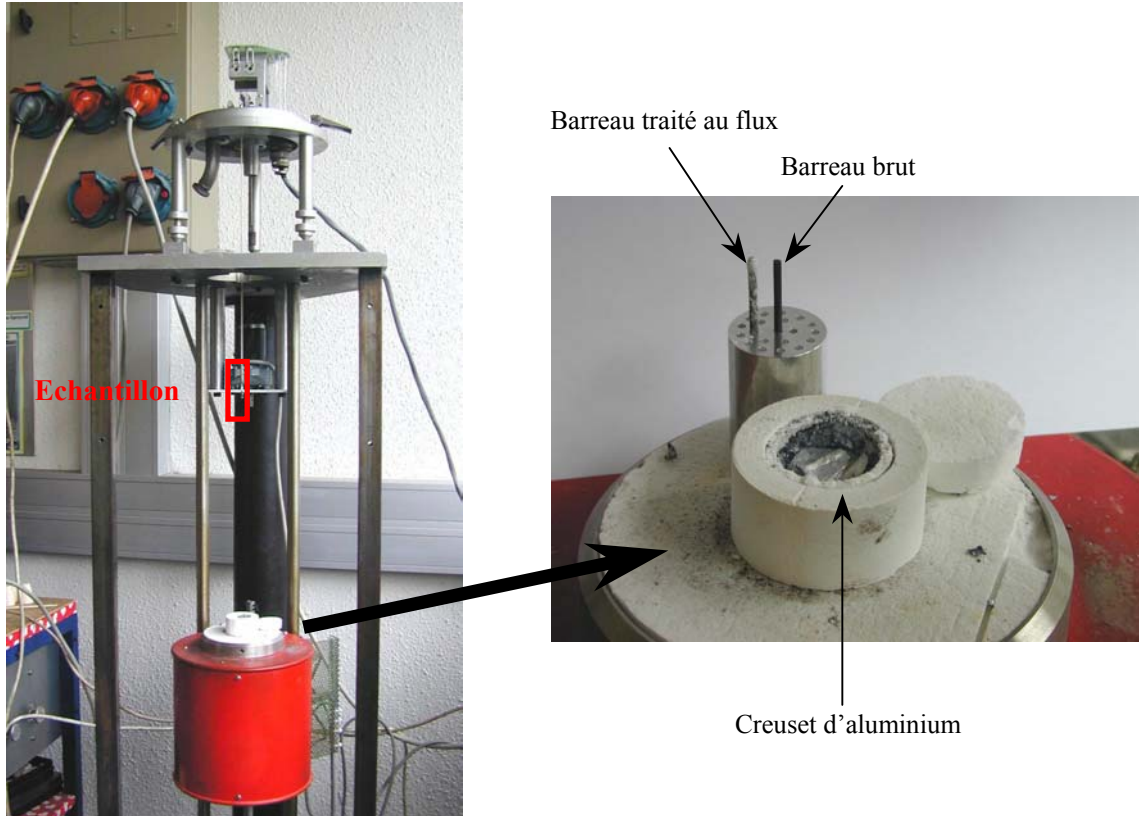


Figure IV-39 : Dispositif expérimental de mouillage

Le suivi de la masse appliquée sur le bras de la balance permet d'en déduire la courbe de mouillabilité (cf. Figure IV-41). Deux valeurs, représentant la force exercée par le liquide sur le solide, sont plus particulièrement intéressantes : **la force à l'équilibre qui permet de calculer l'angle de mouillage** connaissant γ_{LV} ($\sim 871 \text{ mN.m}^{-1}$ à 660°C sous vide, d'après le Chapitre I, p.25) et **la force au retrait qui permet d'accéder au paramètre γ_{LV}** [16]. En effet, lors du cycle d'immersion-émersion, on peut écrire :

$$f_i = -\rho g S d_i + l \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_i \text{ juste avant l'immersion totale de l'échantillon}$$

$$\text{et } f_e = -\rho g S d_e + l \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_e \text{ juste avant l'émersion totale de l'échantillon.}$$

La différence de ces deux équations peut s'écrire : $l\gamma_{LV} \cdot (\cos \theta_i - \cos \theta_e) = f_i - f_e + \rho g S(d_i - d_e)$. Or, nous connaissons ρ , S , g , l et l'expérience permet de mesurer f_i , f_e , θ_i , θ_e , d_i et d_e . Il est alors aisé de déterminer γ_{LV} .

Notons qu'un dispositif similaire peut être utilisé pour mesurer l'aptitude au mouillage des fibres [17].

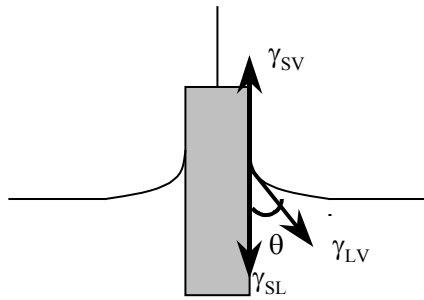


Figure IV-40 : Forces s'exerçant sur l'échantillon partiellement immergé

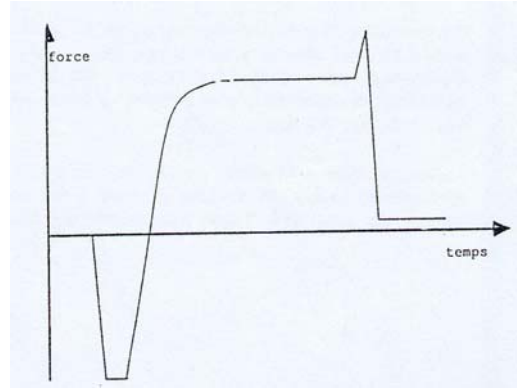


Figure IV-41 : Courbe de mouillabilité

Plutôt qu'une lame, nous avons, dans le cas présent, choisi une géométrie se rapprochant de la configuration d'une mèche de fibres de carbone, c'est-à-dire un **cylindre de graphite**. Le matériau utilisé est un **graphite polycristallin Ellor 10, de Carbone Lorraine, dont la structure est proche de celle des fibres de carbone haute résistance ex-PAN**. Ce graphite, obtenu par frittage d'une poudre, a une masse volumique de $1,8 \text{ g/cm}^3$, plus faible que celle du graphite dense

($2,26 \text{ g/cm}^3$), suggérant la présence d'une forte porosité ($P = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} = 0,2$) [18]. Le barreau de

graphite de diamètre 2 mm est ensuite trempé dans une solution aqueuse de flux (K2 lot 3) sursaturée pendant 30 s, équivalent au temps de séjour d'un traitement au flux en continu à 1 m/min, puis séché en étuve à 100°C (cf. Figure IV-39).

L'aluminium, placé dans un creuset en alumine de diamètre 25 mm, **est le même que celui employé pour les élaborations sur le pilote** et est porté à la même température, soit **710°C** (i.e. 730°C en consigne).

2.3.1.2. Résultats

Lorsque l'aluminium liquide entre en contact avec le barreau de graphite traité au flux, sa réaction avec le flux est parfaitement visible (propagation du liquide cryolithique à la surface de l'aluminium liquide, nettoyage de la surface du bain). Aussi, le barreau se place parfaitement bien au centre du bain liquide trouvant ainsi rapidement sa position d'équilibre et permettant une mesure convenable de la masse. Au bout d'un certain temps après que tout le flux ait été consommé, la mesure de la masse ne se fait plus correctement. En effet, contrairement aux essais sur le pilote où le défilement en continu de la mèche alimente constamment le système en flux, dans le cas de l'essai de

mouillage, la quantité de flux est fixée et n'est donc pas renouvelée. Une fois que celle-ci est entièrement consommée, il n'y a plus d'apport de flux à moins que l'on en rajoute. Le **liquide cryolithique enrichi en oxygène se solidifie alors sur les bords du creuset en cryolithe solide** (KAlF_4 et K_3AlF_6) et en alumine. **La pellicule d'alumine parvient ensuite à se reformer peu à peu à la surface du bain d'aluminium : le système se fige provoquant son déséquilibre.** L'apport en flux étant limité, le mouillage du barreau de graphite par l'aluminium liquide est alors très rapide.

La force à l'équilibre n'est donc pas ou tout juste atteinte, **nous interdisant à en déduire l'angle de mouillage θ** . La Figure IV-42 indique l'état d'un barreau de graphite après un essai de mouillage. On distingue assez bien la partie du barreau qui a trempée dans l'aluminium liquide (partie inférieure) de celle qui se trouvait au-dessus du bain (partie supérieure). A la surface libre de l'aluminium liquide, la cryolithe solide associée à de l'alumine est venue se fixer sur le barreau (amalgame blanc). Quant à la partie immergée du barreau, elle fait apparaître de l'aluminium solidifié, sous forme d'amas ou de gouttes, répartis de façon inhomogène sur le barreau.



Figure IV-42 : Etat du barreau après essai de mouillage

Pour rendre cet essai valide, il nous faudrait pouvoir **alimenter le système en flux de façon continue**, afin que la pellicule d'alumine ne se reforme pas et que le système puisse trouver une position d'équilibre sur un laps de temps relativement important. Egalement, il nous faudrait disposer d'un **creuset de diamètre bien plus grand** afin de minimiser les effets de bords et permettre d'avoir une parfaite planéité de l'interface liquide-vapeur entre l'échantillon et le bord du creuset. Une mesure de l'angle de mouillage pourrait alors être obtenue pour les différentes compositions de flux. Un tel système permettrait également d'étudier l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour différentes températures du bain ou différentes quantités de flux déposé.

2.3.2. Application à l'infiltration en continu

N'ayant pu confirmer les résultats ATD par les essais de mouillage, nous allons ici réaliser des infiltrations de mèches en continu avec les différentes compositions de flux qui ont été envisagées. Des sections transverses des composites obtenus seront observées et l'efficacité du flux sera interprétée en terme de qualité d'infiltration (porosité, répartition des fibres).

Les essais sur pilote ont été menés à 2 m/min avec une température du bain d'aluminium liquide de 710°C ($T_{\text{consigne}} = 730^{\circ}\text{C}$) pour les trois flux K2 lot 3, K2 lot 1 (i.e. C_{95} sur les

fibres) et K3 synthétique. La *Figure IV-43* présente la section transverse et une zone à plus fort grossissement de ces trois composites.

On peut rapidement s'apercevoir que **le composite élaboré avec le K3 est très mal infiltré** : seules les fibres se trouvant à l'extrême périphérie de la mèche sont le plus souvent infiltrées alors que celles au cœur de la mèche ne sont pas infiltrées. Par contre, les mèches traitées avec du K2 lot 3 ou du C₉₅ sont toutes les deux convenablement infiltrées. Il semble toutefois que **les fibres soient mieux réparties dans le composite élaboré avec du K2 lot 3**, bien que l'on note toujours la présence de quelques amas de fibres non infiltrés. Si nous observons ces deux composites à plus fort grossissement, il ressort que pour les mèches traitées au K2 lot 3 l'infiltration est correcte même lorsque l'espace inter-fibres est faible. Par contre, pour les mèches traitées au C₉₅, certaines fibres ou amas de fibres ont été infiltrés de résine d'enrobage, suggérant la **présence de porosité de quelques dizaines de microns**. Nous reviendrons en détail sur la microstructure du composite dans le chapitre suivant.

Ces observations rejoignent donc en partie les résultats issus des ATD, qui préconisaient une plus grande efficacité vis-à-vis du mouillage du traitement au K2 lot 3 que du traitement au K3 ou encore au C₉₅, mélange de K2 et K3 en proportion massique 25/75.

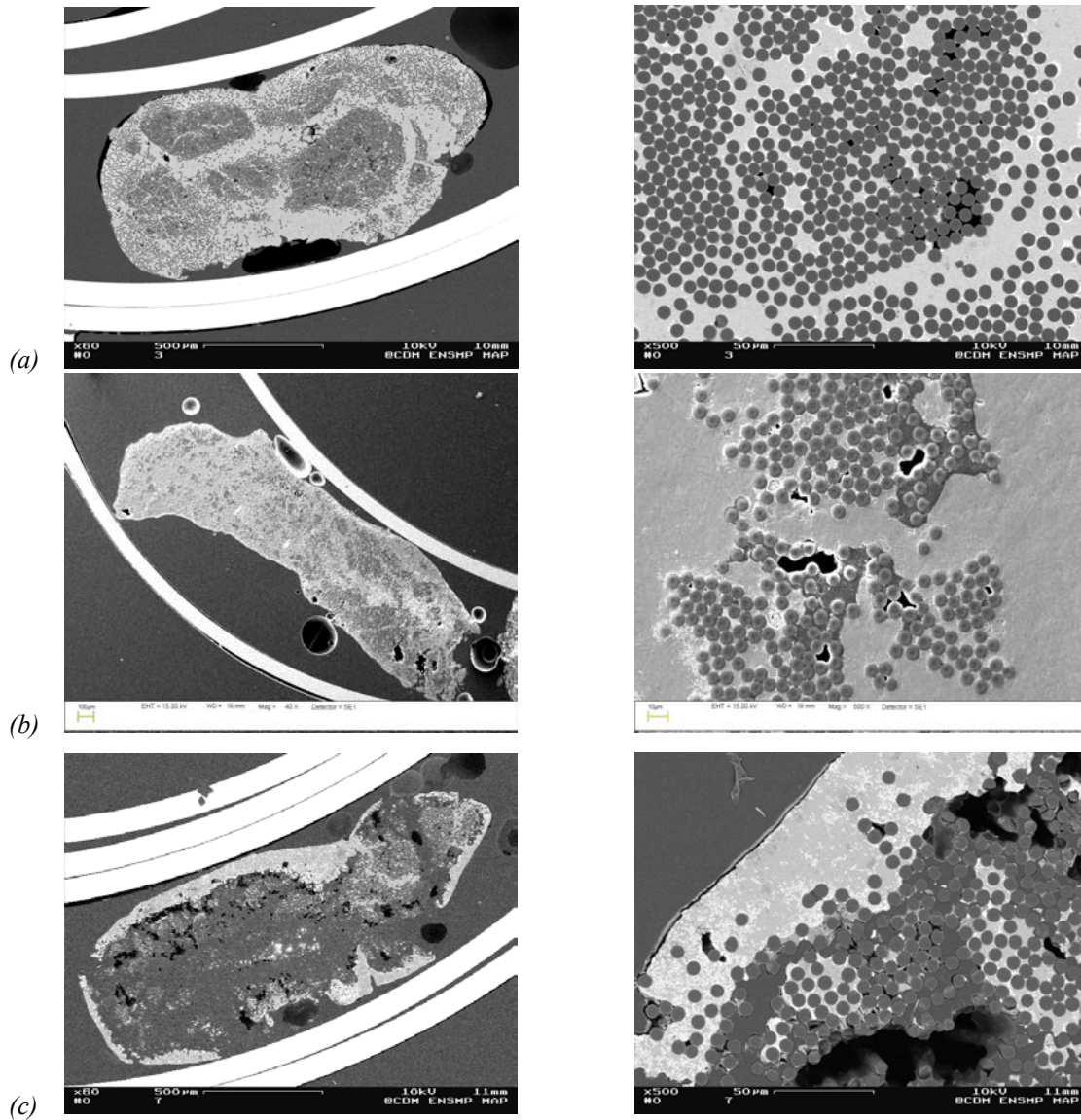


Figure IV-43 : Infiltration en continu à 710°C de fibres T700S à 2 m/min activées chimiquement par les flux : K2 lot 3 (a), C₉₅ (b) et K3 synthétique (c)

RESUME

L'agent chimique activateur du mouillage des fibres de carbone par l'aluminium liquide est un sel fluoré à base de potassium et de zirconium, encore appelé plus communément flux. Le sel fluoré déposé en continu au sein de la mèche de fibres est issu de l'évaporation de l'eau d'une solution aqueuse saturée. Les flux utilisés pour cette étude sont composés de K_2ZrF_6 , de K_3ZrF_7 ou d'un mélange de ces deux espèces. Ce chapitre avait essentiellement pour but de mieux comprendre le traitement au flux de la mèche, en s'intéressant d'une part au « vieillissement » de la solution aqueuse de sels fluorés, et d'autre part aux cristaux de flux déposés sur la mèche. Le choix du meilleur flux s'est fait au travers d'essais de réactivité (ATD) vis-à-vis de l'alumine comme de l'aluminium et d'essais d'infiltration sur le pilote. Il ressort de ce chapitre que plusieurs paramètres pouvaient jouer un rôle sur le mouillage :

- la composition des cristaux déposés sur la mèche qui est différente selon que l'on part d'un flux mono-composant (K2 lot 3 ou K3 synthétique) ou bi-composant (K2 lot 1),
- la taille des cristaux mis en solution aqueuse,
- la perte d'activité du flux au cours de sa mise en solution (pH, ions solvatés),
- la quantité de cristaux déposés (en surface et au cœur de la mèche),
- l'exothermicité des réactions du système et leur température d'initiation,
- le vieillissement sous air humide du flux (stockage, hygroscopie),
- l'efficacité de la cryolithe liquide à être imperméable à l'oxygène de l'air et son aptitude à s'évaporer aux températures d'élaboration,
- l'aptitude du flux à réagir avec la vapeur d'eau ou l'oxygène de l'air pour former des oxyfluorures,
- la mouillabilité vis-à-vis du carbone de la solution aqueuse et du liquide cryolithique.

Dans un premier temps, nous avons écarté plusieurs paramètres qui ont aucun effet vis-à-vis du mouillage. Il s'agit, pour un flux donné, de l'éventuelle variation de composition des cristaux déposés sur la mèche durant le traitement au flux et de la taille des cristaux mis en solution. En effet, si au départ les flux utilisés sont mono-composants, des cristaux de flux de même composition seront forcément déposés sur la mèche tout au long du traitement. Par contre, si le flux est bi-composant, des cristaux de composition 25 % en masse de K2 et 75 % en masse de K3 seront déposés sur la mèche et ce quelle que soit au départ la composition du flux mis en solution à 95°C, encore faut-il s'assurer qu'avant le traitement la solution soit bi-saturée (une trentaine de minutes suffit). En effet, d'après le diagramme de phases K_2ZrF_6 - K_3ZrF_7 - H_2O , quelle que soit la composition du flux en K2 et en K3, la solution bi-saturée aura la composition C_{95} et la conservera qu'il y ait évaporation du solvant (eau) ou consommation de la solution ou encore qu'elle subisse des cycles successifs de refroidissement et de réchauffage. Quant à la taille des cristaux mis en solution, elle ne joue pas de rôle significatif sur le mouillage alors qu'il nous apparaissait très clairement que la vitesse de dissolution et le nombre de cristaux en suspension dans la solution étaient dépendants de la taille des cristaux. Cela aurait pu avoir un effet dans la mesure où l'on n'attendrait pas suffisamment de temps avant le traitement au flux afin que la solution soit saturée ou bi-saturée

selon les cas. Et cela démontre, qu'en l'état actuel des choses, la pénétration à l'intérieur de la mèche des petits cristaux en suspension dans la solution reste insuffisante pour observer un effet sur la qualité de l'infiltration. Par contre, la quantité de cristaux déposés à la surface de la mèche, i.e. le taux de recouvrement de la mèche, semble jouer un rôle essentiel dans le processus d'infiltration car elle intervient directement dans la dissolution de la pellicule d'alumine du bain et l'infiltration de la ceinture extérieure de la mèche. Aussi, cela place au second plan la quantité de flux déposé à l'intérieur de la mèche qui intervient essentiellement dans l'infiltration du cœur de la mèche en permettant d'entretenir une température critique au front d'infiltration et en dissociant l'alumine qui pourrait encore éventuellement se former avec l'air piégé par la mèche de fibres. L'étude de la proportion de flux sur la réactivité sous air vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium solide a permis, d'une part, de démontrer l'intérêt de favoriser au départ une grande surface de réaction flux/alumine et, d'autre part, de minimiser la quantité de flux pour poursuivre l'infiltration de l'aluminium au cœur de la mèche. Cela rejoint en fait la qualité des différentes infiltrations réalisées sur le pilote. Les mesures de masse surfacique montrent, en effet, qu'une faible quantité de flux, dix fois plus faible que la quantité déposée par Pelletier dans un procédé discontinu sous argon, permet une infiltration correcte de la mèche en continu et sous air alors que les mèches infiltrées par Pelletier sont moins épaisses que dans notre cas (3000 fibres comparées à 12000 fibres). Ce résultat est à mettre très certainement à l'actif de l'atmosphère d'infiltration. Il est préférable, d'un point de vue apport calorifique, d'infiltrer sous air plutôt que sous atmosphère protectrice. La masse surfacique, reflétant la quantité de cristaux en surface et au cœur de la mèche, ne semble pas être une grandeur pertinente pour le choix du flux et reste une méthode peu fiable car pose de nombreux problèmes expérimentaux (perte de masse lors de manipulations, faible adhérence des cristaux sur la mèche). Etant donné qu'il convient de distinguer la masse de flux déposée à la surface de la mèche de celle déposée à l'intérieur, cette méthode par pesée est à rejeter. Par exemple, pour un même flux dans un état physique différent (neuf, « usagé » et « usagé »-broyé), la masse surfacique est sensiblement la même alors que des observations au MEB montrent très clairement un taux de recouvrement différent par sa densité, son homogénéité et sa régularité. Par ailleurs, on devra s'attacher dans le futur à définir la régularité du dépôt sur une distance donnée ainsi que sa répartition et son homogénéité ou uniformité. Le paramètre procédé qui semble alors déterminant est la vitesse de défilement de la mèche. A l'issue de cette première partie, le choix s'orienterait vers un flux neuf et une vitesse de défilement lente. Ces conditions permettent en effet un meilleur taux de recouvrement de la mèche de fibres et une infiltration correcte de la mèche par l'aluminium liquide.

Dans une seconde partie, des simulations en ATD ont permis de choisir la composition du flux vis-à-vis de son aptitude à déstabiliser l'alumine puis à réagir avec l'aluminium, de façon à apporter suffisamment de calories pour permettre le mouillage et l'infiltration de l'aluminium dans la mèche de fibres de carbone. L'étude sur des mélanges homogènes de poudres flux/alumine ou flux/aluminium a montré, d'une part, que les réactions intervenaient alors que l'aluminium était encore solide et, d'autre part, que la réaction flux/alumine est faiblement exothermique comparée à la réaction flux/aluminium et ce, quelle que soit la composition du flux envisagée au départ. Ainsi, c'est donc, dans un premier temps, la réaction flux/aluminium qui contribue à l'élévation locale de température à l'interface fibres/front d'infiltration et donc à l'amélioration du mouillage des fibres par l'aluminium liquide. Les ATD indiquent qu'une augmentation de la vitesse de

chauffe exacerbe l'exothermicité de la réaction flux/aluminium et la déplace vers les hautes températures. En revanche, la différence entre les flux s'estompe quelque peu. Néanmoins, il ressort que le K2 lot 3 (K2 pur) est plus exothermique que les autres flux à la fois vis-à-vis de l'alumine comme de l'aluminium solide. Avec une configuration d'échantillon « bicouche » le flux réagit alors que l'aluminium est à l'état liquide, reflétant des conditions plus proches du pilote. Les températures au pied et au sommet du pic exothermique sont alors proches pour tous les flux (une vingtaine de degré d'écart). Toutefois, c'est encore le K2 pur qui réagit le plus tôt et le K3 pur le plus tard. Les flux neufs (K2 lot 3, K2 lot 1) sont plus exothermiques que les flux issus de l'évaporation d'une solution (K2b lot 3, C95). Pour des ATD se rapprochant des conditions d'élaboration sur le pilote, l'effet de la mise en solution du flux est visible, ce qui n'est pas toujours le cas avec les ATD sur les mélanges homogènes de poudres malgré une différence lors des ATD sur les flux seuls. La configuration « bicouche » montre de nouveau que le flux le plus exothermique à la température du bain d'aluminium (soit 710°C) est le K2 lot 3, ce qui est d'autre part confirmé par des essais d'infiltration sur le pilote. En revanche, le K3 réagit à une température trop élevée par rapport à la température du bain et possède une trop grande température de liquidus (résidus solides plus difficilement éliminables), conduisant à une mauvaise infiltration de la mèche de carbone. Quant à un mélange de K2 et de K3, il pourrait toutefois avoir un effet bénéfique pour des vitesses de chauffe importantes, puisqu'il permet en faible proportion dans un mélange homogène avec l'aluminium, une première réaction à l'état solide à une température légèrement supérieure à celle de la réaction K2/aluminium et une seconde à une température beaucoup plus élevée après que l'aluminium ait fondu. Mais cette deuxième réaction exothermique, qui pourrait apporter un « second souffle » à l'élévation de température du système peut se retrouver pour toutes les autres compositions de flux car elle est attribuable à la formation d'alumine par l'air résiduel. Cependant, les essais d'infiltration menés sur le pilote nous indiquent clairement le rôle néfaste du K3 sur l'imprégnation des fibres de carbone par l'aluminium liquide.

Ainsi, le traitement au flux se fera avec le K2 lot 3 et à faible vitesse de défilement. Notons également que ce traitement au flux ne devrait pas dégrader ou très peu les fibres d'un point de vue mécanique.

Enfin, les ATD sur des mélanges homogènes de poudres flux/aluminium, réalisées sous différentes atmosphères (air, argon, vide), indiquent que l'oxygène de l'air participe, au même titre que le zirconium du flux, à la réaction exothermique permettant le mouillage et l'infiltration par l'aluminium liquide de la mèche de fibres. C'est la diminution de la tension de surface γ_{LV} par l'augmentation locale de la température à l'interface fibres/aluminium qui contribue à diminuer l'angle de mouillage et ainsi promouvoir l'infiltration de la mèche de fibres. Aussi, le fait d'infiltrer sous air plutôt que sous atmosphère protectrice expliquerait pourquoi il suffit de 10 à 100 fois moins de flux pour permettre une infiltration correcte de la mèche de fibres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P.Rocher, J.M.Quenisset, R.Naslain, R.Pailler, « *Process for making composite materials consisting of a first reinforcing component combined with a second component consisting of a light alloy and products obtained by this process* », US Patent 4.659.593, (1987)
- [2] S.Pelletier, « *Elaboration et caractérisation de composites C-Al : infiltration de mèches de fibres traitées* », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (1994)
- [3] H.Lundin, « *Process for coating and uniting metal shapes with aluminium* », U.S.Patent 2.686.354, (1954)
- [4] S.Schamm, « *Sur l'élaboration des composites SiC/Al par le procédé au K_2ZrF_6 - Bases physico-chimiques et incidence sur la résistance des fibres* », thèse de l'Université de Boreaux I, n° 302, (1989)
- [5] C.Marvillet, « *Applications industrielles du froid* », Techniques de l'Ingénieur, livret BE9 755, pp.9-11, (2001)
- [6] Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Edition, Ed. D.W.Green, Section 19 « *Liquid-solid systems* », pp. 24-26, (1984)
- [7] N.Perrin, « *Développement de nouvelles nuances de flux non-toxiques pour le brasage fort* », stage réalisé à l'Ecole des Mines de Paris, (2000)
- [8] J.P.Klein, R.Boistelle, J.Dugua, « *Cristallisation : aspects théoriques* », Techniques de l'Ingénieur, livret J1500, (1989)
- [9] J.P.Jolivet, « *Condensation et précipitation en solution aqueuse* » dans « *De la solution à l'oxyde* », CNRS Editions, (1994)
- [10] S.Tarral-Baslé, « *Réparation et rechargement par brasage-diffusion des alliages intermétalliques γ -TiAl au moyen de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi : aspect microstructural et mécanique des assemblages* », thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, (2000)
- [11] P.Bayard, « *Rechargement par brasage-diffusion – Etude des mécanisme mis en jeu dans la fabrication des préformes préfrittés* », thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, (1997)
- [12] S.Schamm, J.P.Rocher, R.Naslain, « *Physicochemical aspects of K_2ZrF_6 process allowing the spontaneous infiltration of SiC (or C) preforms by liquid aluminium* », J. of Mat. Sc., ECCM-3, Bordeaux, AD. A.R.Bunsell, P.Lamick, A.Massiah, Elsevier, (1989)
- [13] W.Lu, X.Fu, D.D.L.Chung, « *A comparative study of the wettability of steel, carbon, and polyethylene fibers by water* », Cement and Concrete Research, vol.28, n°6, pp.783-786, (1998)
- [14] A.Rist, M.F.Ancey-Moret, C.Gatellier, P.V.Riboud, « *Equilibres thermodynamiques dans l'élaboration de la fonte et de l'acier* », Techniques de l'Ingénieur, livret M1730, pp.3, (1974)
- [15] J.Chappuis, J.M.Georges, « *Contribution à l'étude du mouillage, analyse d'une méthode de mesure* », J. de Chimie Physique, vol.71, n°4, pp.567-575, (1974)
- [16] M.Dauzat, T.Moreau, M.J.Roche, J.Roualdes, « *Mouillabilité : nouvelle approche de la galvanisation* », La Revue de Métallurgie, n°Octobre, pp.896-897, (1992)

- [17] A.R.Bunsell, P.Schwartz, « *Chap.4 : Fiber test methods* », dans « *Comprehensive Composite Materials, Vol.5 : Test methods, nondestructive evaluation, and smart materials* », Ed.-in-chief : A.Kelly, C.Zweben, pp. 56-57, (2000)
- [18] S.Pastor, « *Elaboration de fils composites C/Al à la pression atmosphérique, effets de couches de carbures de titane à l'interface fibres/matrice* », thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon I, (1996)

Chapitre V : Infiltration et propriétés des fils composites

Ne perdons pas de vue que l'objectif premier de cette étude consistait à développer un procédé peu coûteux d'élaboration de fils composites à base d'aluminium (40 à 60 % en volume de fibres de carbone) fonctionnant en continu sous air ambiant et sous pression atmosphérique. La mise au point d'un tel procédé passe par l'optimisation de différents paramètres du système, à savoir : les matériaux et les paramètres opératoires inhérents au procédé. Les matériaux et leur fraction volumique ont été choisis de façon à obtenir des fils, bons conducteurs de l'électricité avec une excellente résistance spécifique, tout en conservant une bonne aptitude à la mise en forme (filage et toronnage). Les chapitres précédents (III et IV) nous ont permis de cerner les phénomènes se produisant lors des deux premières étapes du procédé développé au laboratoire (le désensimage et le traitement au flux). Il nous faut maintenant nous intéresser à la dernière étape relative à l'imprégnation de la mèche de fibres de carbone par l'aluminium liquide et à la caractérisation physico-chimique et mécanique du fil composite produit.

Ce dernier chapitre s'organise donc en deux parties. La première détaillera les propriétés microstructurales et physiques, puis la tenue à la corrosion et la résistance à la traction d'un fil composite type. Dans la seconde partie, nous nous attacherons à décrire et à comparer les différents fils composites obtenus en faisant varier les paramètres « matériau » (le type de fibres de carbone, la présence ou non d'un ensimage ou d'un revêtement protecteur et l'état physique du flux) et les paramètres « procédé » (température du bain et vitesse de défilement), dans le but d'identifier les paramètres optimums pour l'obtention d'un fil composite répondant au cahier des charges.

Sommaire

1. CARACTERISATION DES FILS COMPOSITES	211
1.1. Microstructure.....	211
1.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	211
1.1.1.1. Morphologie du fil composite	211
1.1.1.2. Phases en présence.....	214
1.1.2. Microscopie électronique en transmission	217
1.2. Résultats des partenaires du projet.....	219
1.2.1. Fractions volumiques, coefficient de dilatation thermique, module de Young	219
1.2.2. Tenue à la corrosion.....	222
1.3. Propriétés en traction.....	225
1.3.1. Les fibres	226
1.3.2. Les fils composites.....	227
1.3.2.1. Résultats	228
1.3.2.2. Discussion.....	229
2. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.....	232
2.1. Préliminaires : mise en forme du fil composite.....	232
2.1.1. Systèmes en sortie du bain.....	232
2.1.2. Systèmes de guidage à l'intérieur du bain.....	233
2.2. Paramètres « matériau ».....	234
2.2.1. Les fibres	234
2.2.1.1. Répartition des fibres au sein du composite	235
a) Influence de l'ensimage	235
b) Influence de l'alignement initial des fibres.....	237
2.2.1.2. Influence d'un revêtement protecteur sur les fibres.....	238
2.2.1.3. Influence du type de fibres	240
2.2.2. Le flux.....	241
2.2.2.1. Influence de l'atmosphère ambiant.....	242
2.2.2.2. Influence de l'état physique du flux	242
2.3. Paramètres « procédé »	243
2.3.1. Vitesse de défilement	243
2.3.2. Température du bain	246
2.4. Discussion	247
RESUME.....	250
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	252

1. CARACTERISATION DES FILS COMPOSITES

Dans cette première partie, nous allons étudier la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques obtenues pour un fil composite type, c'est-à-dire élaboré sur le pilote à une vitesse de défilement de 1 m/min et à une température du bain d'aluminium liquide de 710°C (température de consigne : 730°C), le temps de contact fibres/matrice étant alors de 9 s (soit une profondeur immergée de la mèche de 145 mm). Rappelons toutefois que pour ce fil composite type, le désensimage et le traitement au flux étaient réalisés dans les conditions optimales, à savoir : une température de four de désensimage de 650°C, un flux neuf de K2 lot 3 et une température de séchage de 490°C.

Nous entendons par étude de la microstructure l'observation de la morphologie du fil composite au MEB (répartition des fibres, porosité, circularité du fil) et des différentes phases en présence au MET, autres que la matrice d'aluminium et les fibres de carbone (composition et répartition des phases étrangères formées au sein du fil composite). Les propriétés physiques (fraction volumique de fibres, porosité, CTE, module de Young) et celles relatives à la tenue à la corrosion, exposées dans cette première partie, ont été déterminées par les partenaires du projet sur nos fils composites élaborés avec le pilote. Enfin, nous discuterons des propriétés en traction des fils composites et des fibres après leur extraction de la matrice.

1.1. Microstructure

La microstructure est étudiée au MEB à l'échelle de la dizaine de microns (distance inter-fibres, micro et macro-porosité, répartition des fibres et des secondes phases) et au MET à l'échelle de la centaine de nanomètres afin d'identifier la présence de produits de réaction à l'interface fibres/matrice.

1.1.1. Microscopie électronique à balayage

Dans un premier temps, nous allons étudier, à partir de coupes transversales et longitudinales, la morphologie du fil composite, c'est-à-dire la répartition des fibres et celle de la porosité au sein de la matrice d'aluminium. Puis, nous déterminerons la présence de secondes phases ainsi que leur localisation au sein du composite.

1.1.1.1. Morphologie du fil composite

La coupe transverse du fil composite à la *Figure V-1-a* montre que sa section est « ovale et aplatie ». Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce chapitre, la circularité du fil

composite dépend fortement des paramètres « matériau » et « procédé ». Cette micrographie montre, également, que la répartition des fibres n'est pas homogène dans la section : le fil composite comporte deux zones délimitées par la ligne verte. La première de ces deux zones, que nous qualifierons de **ceinture extérieure**, contient en moyenne moins de fibres et de porosité que le **cœur du composite** (zone à forte fraction volumique).

Dans la ceinture extérieure à faible fraction volumique, les fibres sont relativement bien imprégnées par l'aluminium, seule une micro-porosité inférieure à la dizaine de microns subsiste (cf. Figure V-1-c). Cette zone contient également de grandes plages d'aluminium sans fibre, dans lesquelles nous pouvons parfois observer de la macro-porosité de plusieurs dizaines de microns (cf. Figure V-1-d). A la surface libre de ces macro-pores, on peut le plus souvent distinguer des dendrites d'aluminium. Il s'agit très certainement alors de porosité due au retrait de solidification de l'aluminium liquide.

Au cœur du fil composite, il n'est pas rare d'observer des amas de fibres (cf. Figure V-1-b). Ces amas sont le plus souvent imprégnés par de la résine d'enrobage, signe de la présence d'une fine porosité. La taille caractéristique de ces amas est de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. Ainsi, **le cœur du fil composite, à forte fraction volumique, est toujours moins bien infiltré que sa périphérie à faible fraction volumique**. A ce stade, on pourrait suggérer d'infiltrer des mèches contenant moins de fibres.

Cette différence de microstructure entre la ceinture extérieure et le cœur du fil composite est également observable à partir d'une coupe longitudinale (cf. Figure V-2-a). En effet, sur la Figure V-2-b, nous pouvons distinguer, dans la partie médiane du fil, des portions de mèche de fibres mal imprégnées.

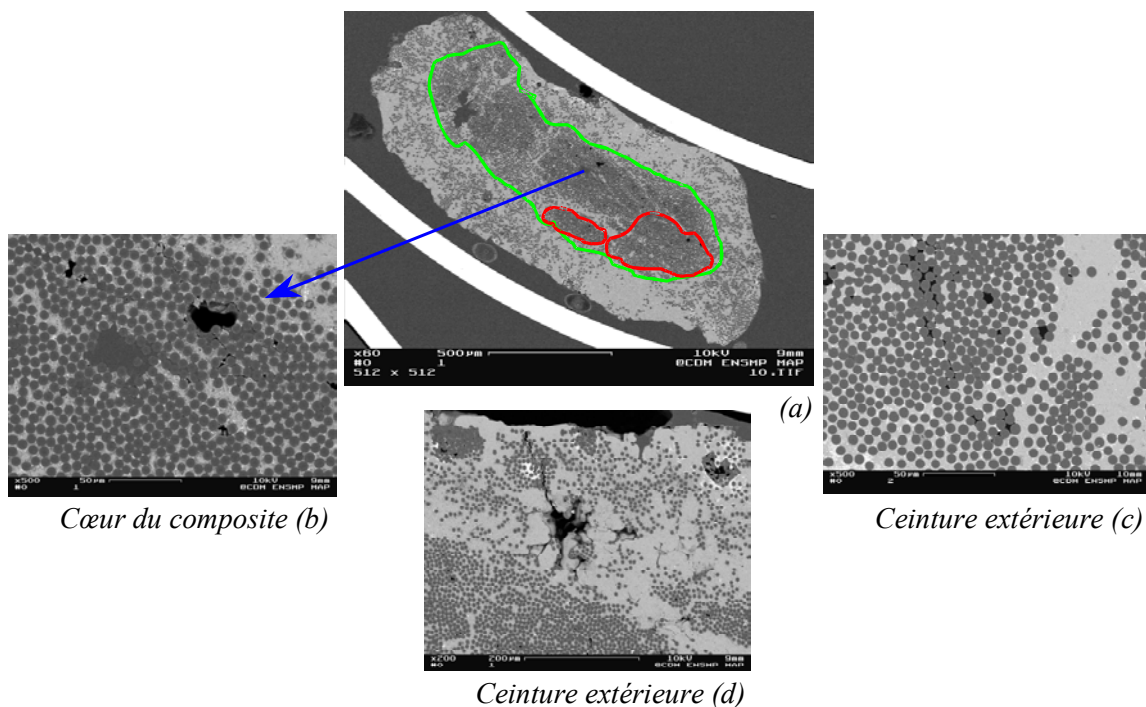


Figure V-1 : Morphologie type d'un fil composite à partir de sections transversales

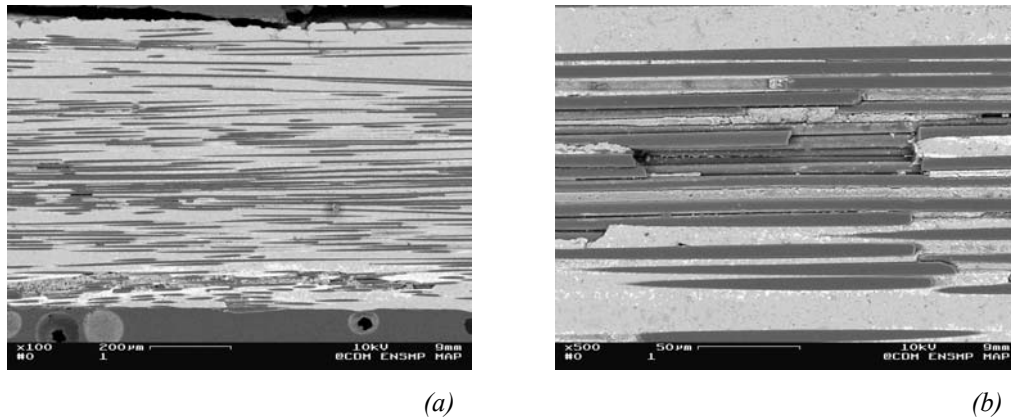


Figure V-2 : Morphologie type d'un fil composite à partir d'une section longitudinale

La présence de porosité au cœur du composite pourrait être due à l'inhomogénéité du traitement au flux entre le cœur et la périphérie de la mèche de fibres (*cf. Chapitre IV paragraphe 1.2.1.1.*). Les fibres à la surface libre de la mèche étant toujours mieux traitées que celles à cœur, la ceinture extérieure du fil composite présente une meilleure infiltration (porosité faible et de taille réduite). Mais, cette porosité peut avoir bien d'autres origines. Notamment, elle peut **résulter d'une phase gazeuse piégée par l'aluminium liquide**. Aussi, il convient, d'une part, de limiter l'évaporation du flux, de bien sécher la mèche de fibres après le traitement au flux pour éviter l'évaporation d'eau résiduelle et, d'autre part, de permettre à l'air emprisonné par la mèche d'être refoulé à l'extérieur du bain par le front d'aluminium liquide. Tout ceci va donc dans la direction du **choix d'une faible vitesse de défilement, d'une température de bain pas trop grande et d'une amélioration du mouillage par une meilleure répartition du flux dans la mèche**.

Ces observations sur la présence de porosité sont en bon accord avec la littérature. En effet, selon Mortensen [1], lors d'une infiltration par un métal liquide non mouillant de mèches de fibres unidirectionnelles, **des porosités peuvent être observées aux points de contact entre fibres**, malgré une infiltration à relativement haute pression. Mortensen constate également que **les mèches de fibres de carbone ne peuvent pas être infiltrées avec une fraction volumique uniforme si les fibres ne sont pas parfaitement enrobées de métal mouillant**. Rappelons, à cet effet, que l'angle de mouillage n'est que d'environ 130° pour le système C/Al en l'absence d'oxygène et dans un domaine de température de 700 à 800°C (*cf. Tableau I-5 et Figure I-10, Chapitre I*). **Dans le cas d'un système non-mouillant, des portions de fibres non infiltrées sont très souvent observées et constituent des amas de haute fraction volumique**. Mortensen pense que ces amas proviennent d'un ensimage imparfait de la mèche de fibres et qu'ils ne peuvent être résorbés par le seul effet capillaire en rendant le système mouillant et par le flux de métal liquide induit par l'infiltration sous pression. En revanche, **la résorption des amas est améliorée par l'ajout de particules de SiC dans une préforme fibreuse dont l'effet est de séparer les fibres, les unes des autres**. On peut alors se demander dans quelle mesure les cristaux de flux déposés entre les fibres ne pourraient-ils pas jouer un rôle équivalent. De

même, l'utilisation d'un champ électromagnétique entraînant un échauffement et des vibrations dans une préforme de fibres conductrices permet la destruction d'une grande partie de ces amas en y forçant l'infiltration du métal liquide. L'infiltration sous ultrasons présente les mêmes avantages avec toutefois l'inconvénient de rompre des fibres proches de la sonotrode.

Olusegun [2] a étudié la formation de la porosité dans les CMM élaborés sous pression gazeuse. Certains de ses résultats sont parfaitement transposables à notre cas. Ils permettent de rendre compte d'un certain nombre d'observations que nous avons faites. **La porosité peut être due aux gaz dissous dans le métal liquide** (en particulier l'hydrogène), **ou à de l'air piégé en raison d'une mauvaise évacuation de la préforme fibreuse avant l'infiltration**. A cela peuvent s'ajouter d'autres facteurs tels que la rugosité de surface des fibres, le mouillage à l'interface fibres/métal liquide, les réactions, etc... Olusegun montre également que **la formation de pores est favorisée par l'existence de surfaces concaves ou sphériques du renfort**, ce qui est le cas pour la mèche de fibres. Aussi, il conviendrait peut-être de réaliser un barbotage d'argon dans le bain de métal liquide à proximité de la mèche, de considérer des fibres lisses en surface, d'améliorer le mouillage en modifiant la matrice par l'ajout d'éléments d'alliage ou la surface des fibres par l'emploi d'un revêtement et enfin d'inhiber tout ou partie de la réaction in-situ.

Gungor [3], par son étude du phénomène de solidification dans les composites à matrice d'aluminium allié à 4,5 % en masse de cuivre renforcée par des fibres longues d'alumine, montre que **les temps courts de solidification favorisent la croissance dendritique de l'alliage d'aluminium**.

Rappelons que notre procédé ne possède pas de système de mise en forme du fil composite en fin d'élaboration. Nous ne pouvons donc pas contrôler la forme de la section du fil. Nous reviendrons cependant sur la mise en forme du fil composite dans la deuxième partie de ce chapitre.

1.1.1.2. Phases en présence

Lors des observations au MEB, différentes phases ont été mises en évidence, pour lesquelles des analyses EDS ont été pratiquées. Sur les micrographies des *Figure V-3* et *Figure V-4*, on peut voir les quatre phases typiquement observées dans les fils composites : le carbone des fibres en noir, l'aluminium pur de la matrice en gris clair, les intermétalliques (Al_3Zr) en blanc et la cryolithe solidifiée en gris foncé (présence des éléments : K, F, Al et parfois O). Aucunes traces d'alumine et de zircone n'ont pu être observées.

Les intermétalliques et la cryolithe sont présents en quantité variable selon les conditions d'élaboration. Cependant, en règle générale, ces phases sont situées à des endroits bien spécifiques :

- Pour les **intermétalliques Al_3Zr** (cf. *Figure V-3*), **ils se trouvent autour des fibres et de la porosité** et sont en plus forte concentration dans la ceinture extérieure qu'au cœur du

composite. Ceci peut s'expliquer par le fait que les intermétalliques Al_3Zr sont un produit de la réaction flux/aluminium. Or, le flux est déposé en plus grande quantité sur les fibres à la périphérie de la mèche que sur celles à cœur. Les intermétalliques précipitent également **aux joints de grains de l'aluminium**, signe qu'ils sont drainés par le dernier liquide à se solidifier (cf. section longitudinale, Figure V-3). Comme nous l'avons déjà observé dans les creusets d'ATD (cf. Chapitre IV, paragraphe 2.2.2.), ces intermétalliques de relative petite taille (de l'ordre de 1 μm) n'ont pas d'orientation spécifique. Il s'agit le plus souvent de cristaux équiaxes.

- Pour la **cryolithe solidifiée**, elle se localise à l'intérieur de la porosité, aux amas de fibres et au cœur du fil composite. Nous pouvons également mais plus rarement l'observer en **fine couche à la surface du fil composite** entremêlée ou non avec des fibres de carbone (cf. Figure V-4). Une grande partie de la cryolithe solidifiée est donc piégée par la matrice lors de l'élaboration. Cela confirme d'une part que le liquide cryolithique est non miscible dans l'aluminium liquide (cf. p.70 du Chapitre II) et que d'autre part la totalité de ce liquide ne remonte pas à la surface du bain, malgré sa plus faible densité. Serait-ce parce que ce liquide cryolithique ne mouille pas assez bien les fibres de carbone à 710°C ? Il conviendrait alors d'expulser ce liquide hors de la mèche de fibres en jouant peut-être sur la tension de la mèche et/ou en la pressant à l'intérieur des rainures profondes des poulies de guidage immergées dans le bain d'aluminium.

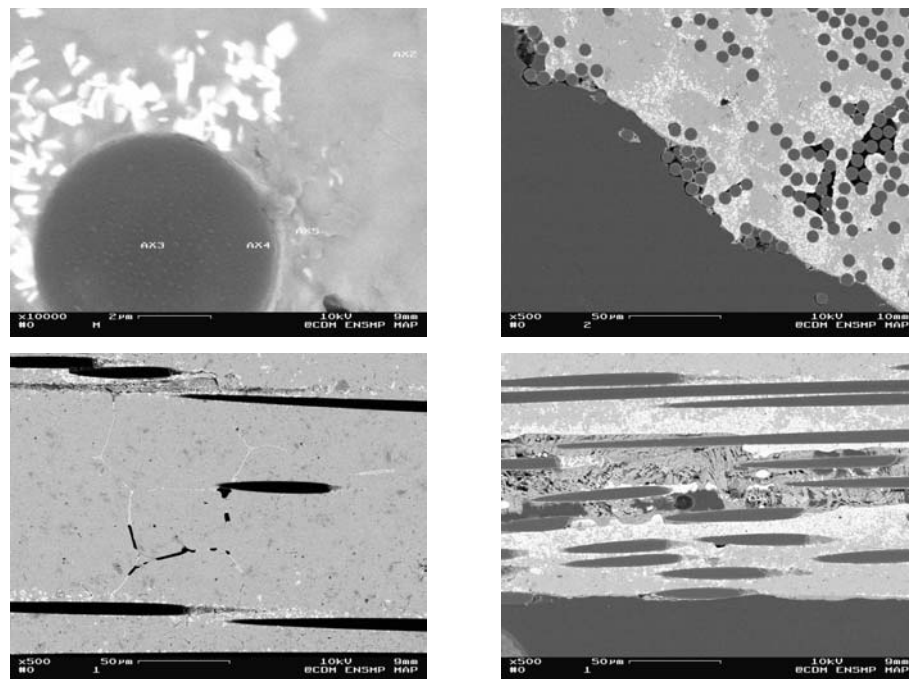


Figure V-3 : Morphologie et localisation des intermétalliques Al_3Zr dans le fil composite

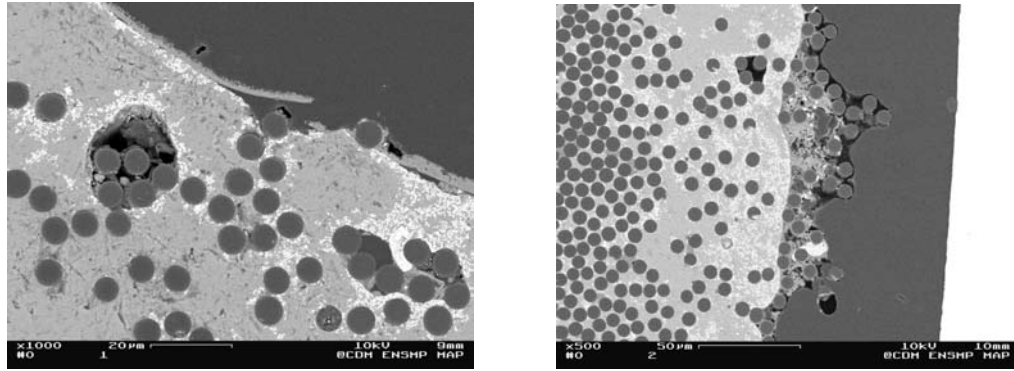


Figure V-4 : Localisation de la cryolithe solidifiée au sein du fil composite

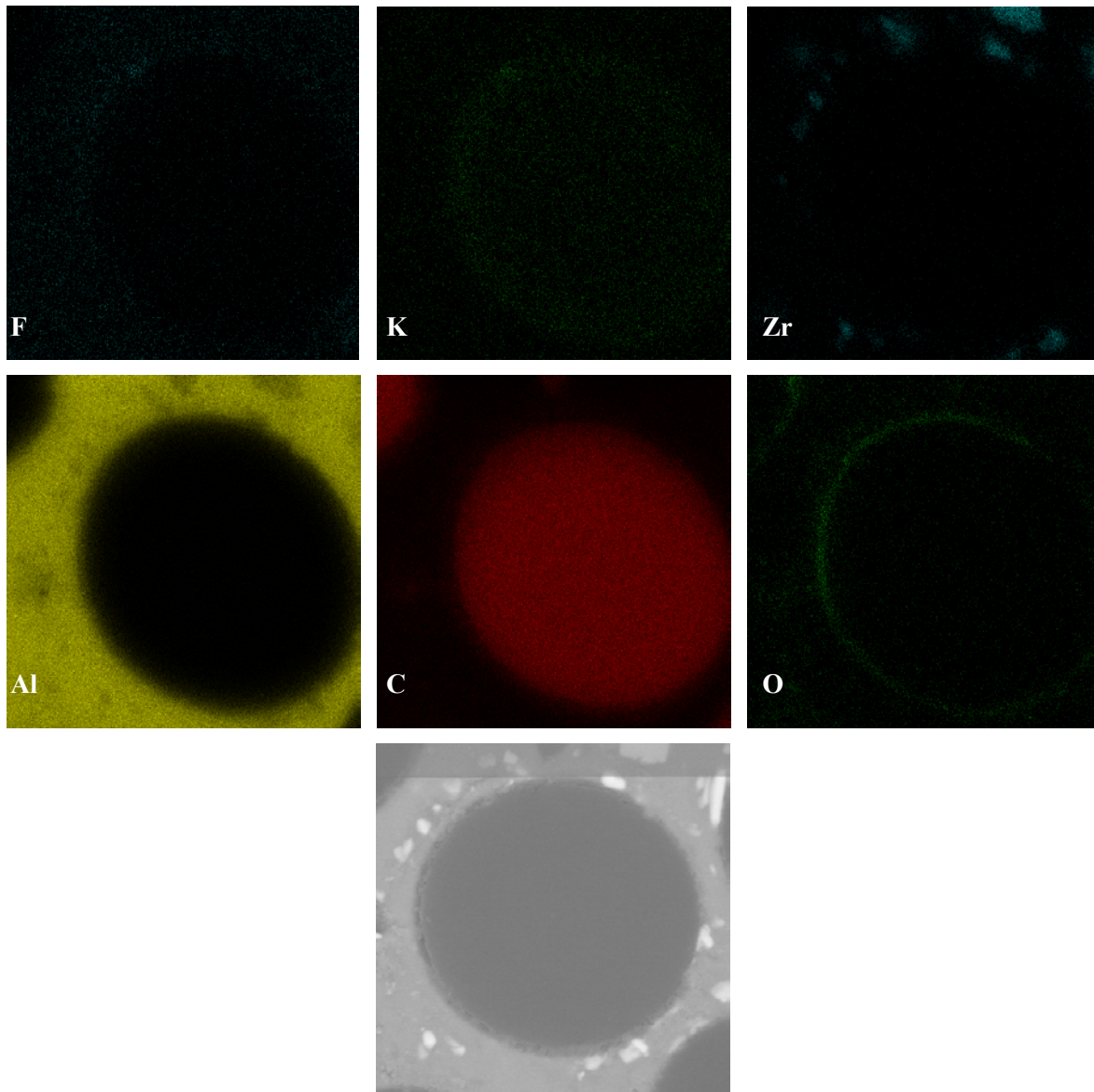


Figure V-5 : Cartographie X d'une section transversale d'une fibre T700S entourée de matrice Al à partir d'un fil composite élaboré à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$ pour une profondeur immergée de 14,5 cm (micrographie BSE de la zone analysée)

Une cartographie X d'une section transversale d'une fibre entourée de matrice confirme la présence de ces différentes phases (*cf. Figure V-5*). **Les éléments provenant du flux sont présents dans la matrice par le fluor, dans la fibre par le potassium (avec une plus forte concentration en surface) et dans les intermétalliques par le zirconium.** La cartographie X de la répartition de l'élément **oxygène** fait ressortir une **forte concentration à l'interface fibre/matrice**, que nous pouvons attribuer à l'oxygène de l'air piégé à la surface des fibres (oxygène adsorbé) lors de la pénétration de la mèche dans le bain d'aluminium. Il faut néanmoins être prudent quant à la proportion relative de cet élément à l'interface fibre/matrice étant donné que le polissage de finition s'est fait à l'OPS. Cependant, cette présence d'une fine couche riche en oxygène dans la matrice proche de l'interface a été observée par Lancin & al. dans un composite à matrice A352 (Al - 7 % en masse de Si - 0,6 % en masse de Mg) renforcée par des fibres M40J [4].

La diffusion du potassium dans la fibre n'est pas surprenante. D'après la littérature, **les fibres de carbone**, tout comme le graphite naturel, **peuvent former des composés d'intercalation avec les métaux alcalins**, comme le potassium ou le césium [5]. En effet, l'absence de liaison covalente entre les plans du graphite rend possible l'invasion de l'espace interplanaire par différentes espèces chimiques (composés d'intercalation). Suivant la nature des liaisons créées entre l'espèce intercalée et les plans graphitiques, il se forme un composé covalent (apparition d'une hybridation sp^3 avec un allongement des liaisons C-C et une déformation des plans graphitiques) ou un composé ionique lamellaire d'insertion ou d'intercalation (hybridation sp^2 conservée). Le processus d'intercalation d'une espèce chimique dans le graphite est une réaction topochimique, propre à l'état solide et dont la stoechiométrie dépend des données géométriques ou stériques (entre autres, de l'espace disponible et de la taille des réactifs en présence). Le métal du composé intercalé dans tous les espaces interplans du graphite peut être éliminé par étapes, en formant successivement des composés ne contenant que la moitié, puis le tiers, puis le quart,... de la quantité initiale de métal ($KC_8 \rightarrow KC_{16} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_{36} \rightarrow KC_{48}$). La grande majorité des composés d'intercalation du graphite est obtenue par intercalation spontanée, i.e. avec une variation d'enthalpie libre de la réaction négative [6]. Le composé KC_8 montre des couches alternées de graphite et de potassium en diffraction de rayons X. Walker & al. ont également montré que **la présence de potassium augmente la conductivité électrique des fibres** [5].

1.1.2. Microscopie électronique en transmission

L'étude au MET de l'interface fibres/matrice montre l'existence d'une couche de réaction relativement continue et d'épaisseur inférieure à 250 nm (*cf. Figure V-6-a*). A plus fort grossissement et à l'aide d'analyses EDAX (microanalyse X) et SAED (diffraction d'électrons par sélection de zone), cette interface a été identifiée comme **une phase amorphe, contenant du zirconium et du potassium, avec des particules de carbures Al_4C_3 rhomboédriques de taille variant entre 30 et 150 nm** (*cf. Figure V-6-c*). **Des particules cristallines riches en zirconium ont**

également été détectées à l'interface et dans la matrice (cf. Figure V-6-b), il s'agit des intermétalliques Al_3Zr .

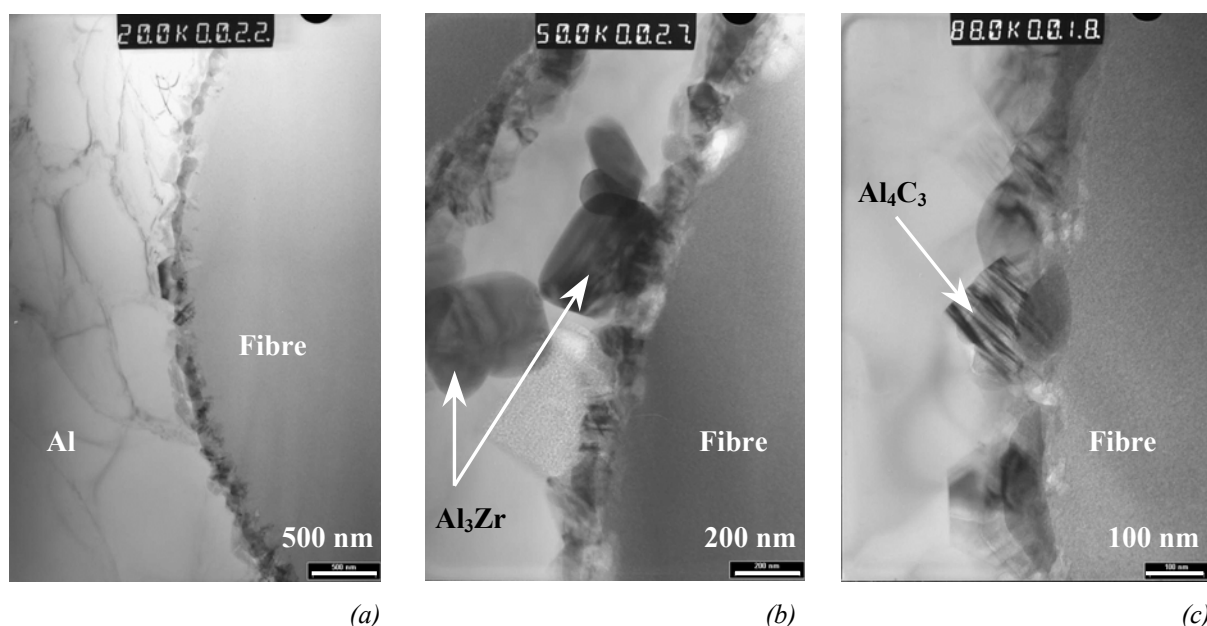


Figure V-6 : Clichés MET de l'interface fibre/matrice à différents grossissements

Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Chen & al. faites sur un composite C/Al élaboré par forgeage liquide sous faible pression dans un moule préchauffé à 300°C ($T_{\text{Al}} = 720^\circ\text{C}$), la préforme étant traitée au K_2ZrF_6 . La zone de réaction interfaciale a dans ce cas une épaisseur variant entre 0,3 et 0,6 μm . Les phases en présence à l'interface fibres/matrice sont au nombre de trois : Al_4C_3 , Al_3Zr et une **phase « amorphe » contenant du Al, du K et un peu de Zr, mais surtout du carbone. A proximité de cette phase, la cristallinité de la fibre est faible, certainement due à la diffusion des éléments du flux dans la fibre. La formation de composés d'intercalation** est également observée dans la fibre. Ces derniers **provoquent l'augmentation de la distance entre les cristallites de graphite et diminuent donc la cristallinité de la fibre.** La séquence de formation de ces différentes phases est la suivante. A l'interface C/Al, la première réaction à avoir lieu est celle de la formation des carbures. Ensuite, il s'opère une diffusion et une réaction entre les produits issus de la réaction flux/aluminium liquide (Al_3Zr et liquide cryolithique) et la surface de la fibre. Enfin, la cristallinité de la fibre diminue en surface [7]. Rappelons que ces particules dures formées à l'interface fibres/matrice induisent des concentrations de contraintes et agissent comme une entaille à la surface des fibres lors de leur chargement.

1.2. Résultats des partenaires du projet

1.2.1. Fractions volumiques, coefficient de dilatation thermique, module de Young

Les fractions volumiques des phases constitutives du composite (fibres, matrice, porosité ouverte et totale), la masse volumique apparente du composite, les coefficients de dilatation thermique des fibres et du composite ainsi que le module de Young apparent du composite sont déterminés par la mise en œuvre de trois méthodes expérimentales : la méthode des trois pesées, la dilatométrie et la méthode du « Grindo Sonic », qui sont détaillées en *Annexe 18*. Ces essais ont été réalisés à l'Université Catholique de Louvain dans le Département des Sciences des Matériaux et des Procédés. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le *Tableau V-1*.

Rappelons que le cahier des charges du projet se trouve dans le *Tableau I-2* du *Chapitre I* et que les distributeurs d'électricité estiment la température de fonctionnement du futur câble entre - 40 et 150°C, mais ne précisent pas si avant fonctionnement ce fil sera détentionné.

Fractions volumiques (sans unité)				Masse	CTE ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)		Module
Porosité ouverte ⁽¹⁾	Porosité totale ⁽³⁾	Matrice ⁽²⁾	Fibres ⁽²⁾	volumique apparente ⁽¹⁾	Fibres ⁽²⁾ entre 100 et 50°C	Composite ⁽²⁾ entre 50 et 100°C	de Young apparent ^(*)
P_o	P_t	f_{vm}	f_{vf}	$d_{app} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	α_f	α_c	$E_{c \text{ exp}} \text{ (GPa)}$
$0,09 \pm 0,03$	$0,055 \pm 0,030$	$0,555 \pm 0,003$	$0,39 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,06$	$2,32 \pm 0,30$	$8,85 \pm 0,43$	$81,8 \pm 2,4$

(*) : déterminé sur un composite élaboré dans les mêmes conditions sauf pour la vitesse de défilement qui était de 2 m/min au lieu de 1 m/min

(1) : déduit de la méthode des trois pesées avec une géométrie des échantillons : $L \sim 25 \text{ mm}$, $\phi \sim 1,2 \text{ mm}$, $m_1 \sim 85 \text{ mg}$

(2) : déduit de la dilatométrie

(3) : déduit de la méthode des trois pesées et de la dilatométrie. L'emploi simultané de deux méthodes totalement différentes pour la détermination de la porosité totale fait que sa valeur est quelque peu aberrante ($P_t < P_o$). Aussi, cette approche peut être critiquable.

Tableau V-1 : Masse volumique, module de Young du composite, fractions volumiques et coefficients de dilatation thermique des constituants du fil composite obtenu pour une élaboration à $T_{bain} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

Le module de Young du composite n'a finalement pas pu être déterminé par la méthode du « Grindo Sonic » car la section de nos fils n'était pas suffisamment circulaire. Il est donc défini par la pente de la partie élastique de la courbe contrainte/déformation issue des essais de traction. Cette méthode n'est pas aussi sensible que celle du « Grindo Sonic » et donne, par expérience, une limite inférieure du module de Young du fil composite [8, 9]. En effet, la méthode du « Grindo Sonic » impose de faibles contraintes au matériau et n'introduit donc pas d'endommagement, contrairement à l'essai de traction. Le module de Young du composite obtenu expérimentalement ($E_{c \text{ exp}} \sim 82 \text{ GPa}$) peut être comparé à la valeur théorique donnée par la loi des mélanges. Dans le cas où $f_{vf} = 39 \%$, $E_f = 230 \text{ GPa}$ et $E_m = 69 \text{ GPa}$, on trouve un module d'élasticité théorique pour le

composite de 132 GPa ($E_{c\ th}$). **Le faible accord entre l'expérience et la théorie démontre que la porosité et la cryolithe solidifiée ont un rôle plus marqué que les intermétalliques Al_3Zr et Al_4C_3 .** En effet, ces derniers, contrairement aux premières phases énumérées (porosité, cryolithe), devraient théoriquement contribuer à augmenter le module de Young du composite. Aussi, c'est parce que la porosité et la cryolithe sont en plus grande quantité que **le module élastique du composite ne représente que 62 % du module théorique**. La porosité totale du fil composite élaboré ayant été évaluée à 5,5 % il n'est donc pas surprenant d'observer une telle variation de son module de Young comparée à sa valeur théorique. En effet, alors que la densité du composite est une fonction linéaire décroissante avec la porosité ($d_{app} = (1-P_t)d_{th}$), son module élastique est souvent représenté, dans le domaine des matériaux poreux, par une fonction exponentielle décroissante ($E_{c\ exp} = E_{c\ th} \exp(-bP_t)$) et est de ce fait plus sensible à la porosité.

La méthode des trois pesées permet expérimentalement d'accéder à la densité apparente du composite (d_{app}) et à sa porosité ouverte (P_o). En revanche, sa porosité totale (P_t) ne peut être calculée que si on connaît la densité théorique du composite. Celle-ci estimée par une simple loi des mélanges, demande nécessairement la connaissance de la fraction volumique de fibres (f_{vf}) dont on souhaite également estimer la valeur. En conséquence de quoi et en supposant qu'aucune autre phase, autre que la porosité, la matrice et les fibres, n'intervienne dans la constitution du composite, la fraction volumique

de fibres peut être calculée par la relation suivante : $f_{vf} = \frac{d_m}{d_m - d_f} - \frac{d_{app}}{(d_m - d_f) \cdot (1 - P_t)}$ où

$d_m = 2,7\ g/cm^3$, $d_f = 1,8\ g/cm^3$, $d_{app} = 2,2\ g/cm^3$, et $P_t = P_o + P_f$ avec la porosité fermée comme inconnue. En supposant que la porosité totale est au moins égale à la porosité ouverte du composite ($P_t = P_o$), on obtient $f_{vf} = 31\ \%$. Rappelons qu'en général la porosité ouverte mesurée par la méthode des trois pesées est entachée d'une forte erreur expérimentale par la mesure de m_2 et ce, d'autant plus que P_o sera faible et que le matériau testé présentera une faible masse m_1 et une grande surface spécifique. Si on vient confronter nos valeurs de porosité totale tirées de coupes métallographiques à partir d'un grand nombre d'échantillons, on peut estimer sa valeur maximale à 10 %. Aussi, la valeur de $P_t = 5,5\ \%$ déduite de la méthode des trois pesées et de la dilatométrie constitue certainement une valeur minimale. Or, la fraction volumique de fibres évolue rapidement selon la valeur de la porosité totale considérée. Sa borne inférieure est de 28 % pour $P_t = 10\ \%$ alors que sa borne supérieure est de 41 % pour $P_t = 5,5\ \%$.

Une autre solution, pour accéder à f_{vf} , consiste à utiliser la méthode des trois pesées et la dilatométrie en parallèle. La *Figure V-7* représente une courbe dilatométrique pour le fil composite élaboré. L'irréversibilité de la déformation du composite entre le chauffage et le refroidissement dénote que les contraintes internes présentes dans le matériau sont suffisantes pour induire lors d'un cyclage thermique du fil composite entre 20 et 315°C un écoulement plastique de la matrice. Dans le composite brut d'élaboration, les contraintes internes d'origine thermique sont de traction dans la

matrice et de compression dans les fibres. Aussi, il nous faut relaxer ces contraintes internes, lors de la première chauffe à vitesse lente (1°C/min) suivie d'un maintien de deux heures à 315°C, de façon à en déduire le coefficient de dilatation du composite en l'absence de toute contrainte résiduelle d'élaboration. Au début du refroidissement de chaque cycle (de 315 à 250°C), les fibres et la matrice se déforment élastiquement jusqu'à ce que la contrainte de la matrice atteigne sa contrainte d'écoulement, déduite du calcul de la contrainte axiale moyenne de la matrice, $\langle \sigma_m \rangle$, issue des expressions analytiques citées ci-après avec leurs hypothèses. La matrice n'ayant alors plus aucune résistance (écrouissage supposé nul) sa déformation suit celle des fibres dans le sens axial. On peut alors considérer que la seconde pente de la courbe déformation du composite/température (cf. Figure V-7) représente le coefficient de dilatation thermique des fibres, soit $\alpha_c = \alpha_f$, calculé au second cycle entre 100 et 50°C. La première pente, quant à elle, représente plutôt le coefficient de dilatation thermique du composite, α_c , qui peut être approximé par l'expression de Schapery que l'on trouve dans la littérature [10, 11] :

$$\alpha_c = \frac{\alpha_f f_{vf} E_f + \alpha_m f_{vm} E_m}{E_f f_{vf} + E_m f_{vm}} = 8,42 \cdot 10^{-6} K^{-1}, \text{ dans notre cas.}$$

En fait, on choisit de déterminer expérimentalement α_c à la seconde chauffe entre 50 et 100°C lorsque de nouveau les fibres et la matrice ont un comportement élastique.

Si on considère qu'il n'y a pas de glissement aux interfaces, que les fibres sont élastiques, qu'aucune charge externe n'est appliquée et que les contraintes radiales (contraintes de Poisson) sont inexistantes, la contrainte axiale moyenne dans la matrice, $\langle \sigma_m \rangle$, suit la relation :

$$\text{Eq. V-1} \quad \langle \sigma_m \rangle = E_f (\alpha_f \Delta T - \varepsilon_f) \frac{f_{vf}}{f_{vm}}$$

Dans la partie élastique de la Figure V-8, la pente de la courbe $\langle \sigma_m \rangle$ en fonction de la température vaut, d'après l'expression de Turner :

$$\text{Eq. V-2} \quad \frac{d\langle \sigma_m \rangle}{dT} = -(\alpha_m - \alpha_f) \cdot \frac{f_{vf} E_f E_m}{f_{vf} E_f + f_{vm} E_m}$$

La construction de la courbe $\langle \sigma_m \rangle$ en fonction de la température (cf. Figure V-8) se fait donc par approximations successives du rapport inconnu $\frac{f_{vf}}{f_{vm}}$, en accordant dans la partie élastique la pente de cette courbe avec celle donnée par la relation de Turner (Eq. V-2). Dans cette approche, α_m , E_f , E_m sont déduits des données matériaux, α_f est déduite de la courbe dilatométrique et ε_f équivaut à ε_c d'après le modèle « isostrain ». Connaissant alors le rapport $\frac{f_{vf}}{f_{vm}}$, on peut en déduire par la loi des mélanges la densité théorique du composite, d_{th} , élaboré et la porosité totale par la relation :

$$P_t = 1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}.$$

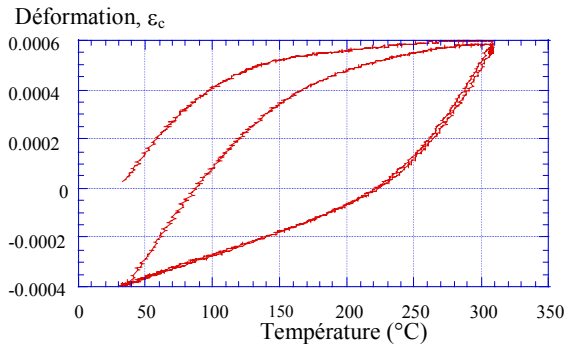


Figure V-7 : Courbe de dilatométrie (déformation du composite en fonction de la température) d'un fil composite type T700S/Al élaboré à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

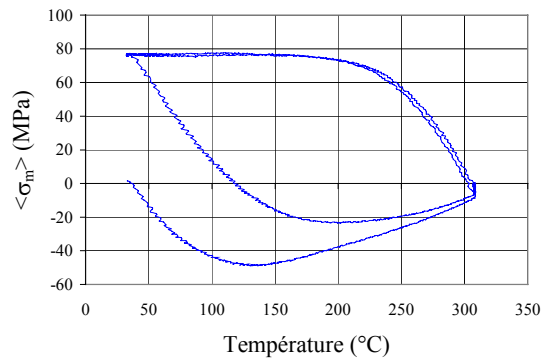


Figure V-8 : Variation de la contrainte axiale moyenne dans la matrice pendant le cyclage thermique de 20 à 315°C à 1°C/min

1.2.2. Tenue à la corrosion

La corrosion est une détérioration du matériau due à une dissolution, un lessivage, une réaction chimique ou électrochimique au contact d'un milieu extérieur fluide. Selon les conditions environnementales et l'architecture du matériau, y compris celle interne au matériau comprenant les joints de grains, les interfaces, ..., la corrosion peut être locale ou généralisée. Pour un matériau homogène et monophasé, la corrosion se fait généralement de façon uniforme, bien que la ségrégation d'espèces réactives et d'impuretés aux joints de grains ou entre les bras de dendrites conduit souvent à une corrosion sélective ou localisée. Egalement, certains défauts, tels que des fissures peuvent apparaître pour un niveau de contrainte ou un nombre de cycle inférieur à celui atteint en l'absence du phénomène de corrosion. On parle classiquement dans ce cas de fissuration par corrosion sous contrainte et de fatigue-corrosion. Les CMM, quant à eux, combinent deux matériaux (renfort et matrice) de potentiel et de propriétés de corrosion différents. Le renfort peut alors interagir électrochimiquement, chimiquement ou physiquement avec la matrice conduisant à une corrosion accélérée. D'autres facteurs peuvent également accélérer la corrosion :

- les interactions galvaniques entre le renfort et la matrice,
- une corrosion préférentielle à l'interface renfort/matrice,
- l'élaboration même du composite qui peut conduire à la formation d'une interphase entre la matrice et le renfort, à des contraintes interfaciales, à une densité de dislocations élevée dans la matrice proche de l'interface (due à une différence de CTE, par exemple) ou encore au piégeage d'agents contaminants à l'interface.

La corrosion galvanique est la toute première cause de corrosion des CMM. Elle provient de la différence de potentiel « de corrosion » qui existe entre deux matériaux, un noble et un moins noble (i.e. le plus actif). Le matériau le plus noble (les fibres de carbone dans notre cas) agit

comme la cathode et le plus actif (l'aluminium) comme l'anode. Si une interphase ou des intermétalliques sont formés à l'interface renfort/matrice lors de l'élaboration du composite et que ceux-ci sont plus nobles que le renfort, la corrosion galvanique peut devenir plus importante que celle prédite par les constituants originels du composite. Pendant la corrosion, le renfort et les interphases peuvent être dégradés chimiquement ou physiquement. C'est le cas dans les composites C/Al où la phase Al_4C_3 , formée lors de l'élaboration, peut s'hydrolyser (décomposition chimique par fixation d'eau) en libérant du méthane, laissant ainsi des fissures à l'interface fibres/matrice. Ces fissures permettent alors une pénétration plus rapide des agents de corrosion au sein du composite provoquant des piqûres ou des crevasses de corrosion.

Echantillon		m_0 (g)	m_f (g)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\Delta m/\phi_0$ (mg/mm)	$\Delta m / (1 - f_{vf}) \phi_0$ (mg/mm)
Aluminium pur (A7)	1	2,5719	2,5592	-0,494	-4,23	-4,23
	2	2,4790	2,4644	-0,589	-4,87	-4,87
	3	2,5134	2,5063	-0,282	-2,37	-2,37
Al pur/45 %vol. Altex (Al_2O_3)	1	0,7516	0,7522	+0,080	+0,40	+0,73
	2	0,7621	0,7611	-0,131	-0,67	-1,22
	3	0,7605	0,7593	-0,158	-0,80	-1,45
A7/39 %vol. T700S (carbone)	1	0,4405	0,4183	-5,040	-18,5	-30,33
	2	0,4321	0,4341	+0,463	+1,67	+2,74

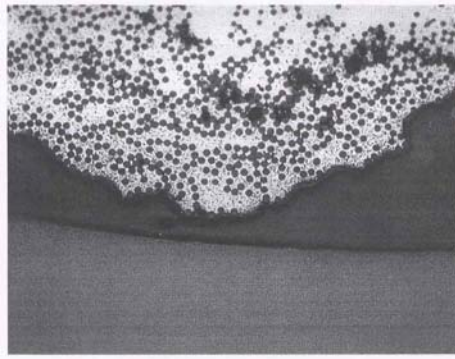
Tableau V-2 : Variations de masse lors des essais de tenue à la corrosion sous atmosphère saline (NaCl 10 kg/m³)

Des essais de tenue à la corrosion dans un milieu salin ont été menés sur des fils d'aluminium pur (de grade A7, utilisé pour les conducteurs électriques, soit 99,7 % en masse), des fils composites d'aluminium pur (99,99 % en masse) renforcé par des fibres d'alumine Altex (45 % en volume) présentés au *Chapitre I paragraphe 1.3.2.* et des fils composites élaborés sur notre pilote avec des fibres de carbone T700S (39 % en volume). Ces fils ont des diamètres ϕ_0 respectifs d'environ 3 mm, 1,5 mm et 1,2 mm. Une longueur L d'environ 150 mm de fil est dégraissée avec du trichloroéthane avant d'être pesée (m_0), puis placée dans la chambre de « brouillard salin » pendant 30 jours. Les conditions opératoires dans la chambre de volume 10,2 m³ sont : un flux d'eau de 0,4 l.h⁻¹ par unité volumique de la chambre en m³ (spécification IEC1109), une taille des gouttelettes de 5 à 10 μ m de diamètre obtenue par atomisation sous air comprimé à une pression d'environ 4 atm., une température de 20°C et une concentration en NaCl de 10 kg.m⁻³, soit 10 g/l d'eau. A la fin de l'essai, l'échantillon est lavé à l'eau déionisée pour ôter le dépôt de sel, puis pesé (m_f). Le *Tableau V-2* présente la variation de masse des échantillons après une exposition de 30 jours à une atmosphère saline. La tenue à la corrosion est dans le cas présent exprimée par la perte de masse ($\Delta m = m_f - m_0$)

ramenée à la masse initiale (m_0) dans la mesure où la surface exposée à l'atmosphère saline ne varie pas au cours de la corrosion. Toutefois, étant donné que le diamètre initial (ϕ_0) de chacun des trois fils conducteurs étudiés est différent, il convient de rapporter la perte de masse (Δm) à la surface initiale S_0 exposée à l'atmosphère saline. Cette surface pour un matériau monphasé peut être approchée par la relation $S_0 = \pi \phi_0 L$, encore faut-il supposer qu'il n'y ait aucun défaut débouchant et que la détérioration des conducteurs ne se concentre qu'à la surface. Dans le cas d'un matériau biphasé, on doit alors se demander quelle est la surface active et doit-elle faire intervenir la fraction volumique du renfort et d'interphase ?

L'aluminium A7 présente une perte de masse de $-0,46 \% \pm 0,16 \%$, qui est bien plus élevée que celle du composite Al/Altex ($-0,07 \% \pm 0,13 \%$) mais bien plus faible que celle du composite A7/T700S ($-2,29 \% \pm 3,89 \%$). Ce classement reste inchangé si on prend en compte, tour à tour, la différence de diamètre et de fraction volumique de fibres pour chacun des trois conducteurs. La meilleure tenue à la corrosion du composite Al/Altex pourrait s'expliquer, d'une part, par l'utilisation d'un aluminium de plus haute pureté (99,99 % en masse) par rapport à l'A7 (99,7 % en masse), d'autre part, par le type de renfort. En effet, les fibres d'alumine sont réputées inertes et donc ne forment pas de couple galvanique avec l'aluminium. La faible tenue à la corrosion de notre fil composite provient sans doute des défauts issus de l'élaboration : section de géométrie complexe (soit une surface développée plus grande qu'un fil circulaire), fibres apparentes en surface, présence au sein du composite de carbures Al_4C_3 et d'intermétalliques Al_3Zr , mais aussi de porosité, de cryolithe solidifiée (éléments K, F, Al et O) et sans doute d'agents contaminants (H, O,...) piégés dans les pores. La corrosion se traduit, pour les deux fils composites, par la dissolution de l'aluminium et la mise à nu des fibres à la surface libre du composite (cf. Figure V-9). Nous pouvons également noter l'écart-type élevé des valeurs de variation de masse, en particulier, pour les composites (écart type supérieur à la valeur moyenne). Ceci peut être dû aux irrégularités de surface variables sur la longueur du fil ou à des ruptures de fibres mises à nu pendant l'essai de corrosion. En effet, on montrera ultérieurement que les fibres peuvent être fortement dégradées et se casser lors du procédé d'élaboration. Ainsi, l'initiation et la propagation de la corrosion sont aléatoires d'un échantillon à l'autre. Ceci dit, on peut se demander si le suivi de la corrosion galvanique par la variation de la masse est la bonne méthode. Quoiqu'il en soit, il faudrait certainement multiplier les essais pour réduire la dispersion. C'est encore l'observation micrographique qui reste ici la mesure la plus fiable de la détérioration des fils composites par la corrosion.

La tenue à la corrosion du fil composite A7/T700S pourrait être améliorée par une optimisation du procédé de façon à le rendre plus sain (limitation de la porosité et des agents contaminants, contour plus régulier sans aucunes fibres apparentes) ou par l'application d'un revêtement protecteur, par exemple une couche de silice ou de nickel, sur les fibres avant leur infiltration par l'aluminium liquide.



(a) Figure 16 Transverse section of as received EFRA wire, x200

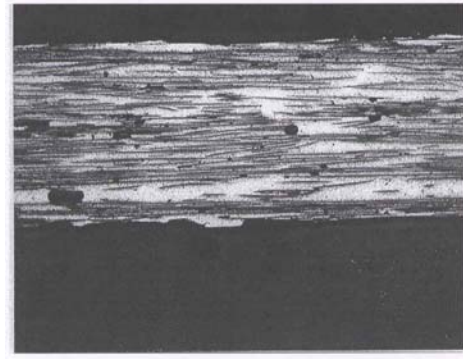
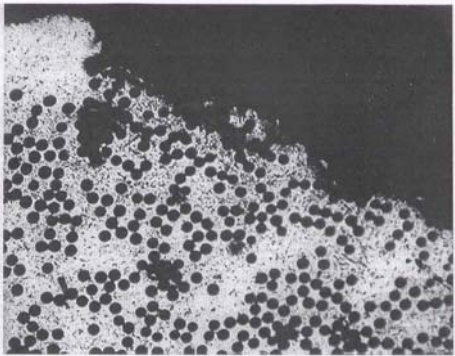


Figure 17 Longitudinal section of as received EFRA wire, x32



(b) Figure 24 Transverse section of EFRA wire exposed to salt fog for 30 days, x200

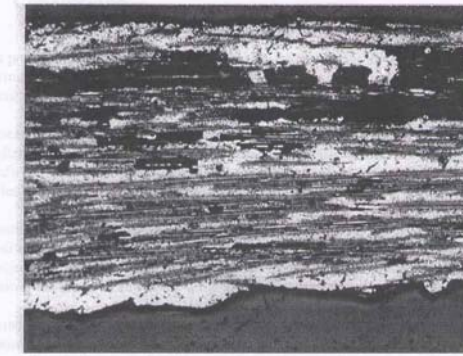


Figure 25 Longitudinal section of EFRA wire exposed to salt fog for 30 days, x50

Figure V-9 : Sections transverses et longitudinales du fil composite Al/Altex avant (a) et après (b) les essais de corrosion (exposition de 30 jours à une atmosphère saline de concentration 10 kg de NaCl/l d'eau)

1.3. Propriétés en traction

Les propriétés en traction de notre fil composite A7/T700S sont commentées sur la base d'essais de traction à température ambiante sur le composite et sur les fibres extraites de la matrice par dissolution chimique. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le *Tableau V-3*. Dans un premier temps, nous discutons de la résistance à la traction des fibres et de son évolution à la suite des différentes étapes successives du procédé. Puis, la résistance du fil composite est comparée à celle donnée par la loi des mélanges, utilisée classiquement pour décrire le comportement en traction de composites à fibres longues unidirectionnelles.

Fibres T700S - σ_r (MPa)			Composites		
Brutes	Désensimées	Extraites	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
4059	2500	1721	517 ± 46	$0,42 \pm 0,03$	Moyenne

Tableau V-3 : Propriétés des fibres et du fil composite obtenu pour une élaboration à $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1\text{m/min}$

1.3.1. Les fibres

Après dissolution de la matrice d'aluminium dans une solution aqueuse de soude à 10% en volume, comme préconisé dans la littérature [12], les fibres sont testées en traction selon le protocole exposé au *paragraphe 1.2.1. du Chapitre II* (i). Nous sommes alors en mesure de déterminer le **taux de dégradation mécanique des fibres** (comme défini dans le *paragraphe 3.1.1.2.a du Chapitre III*). **Après désensimage, traitement dans l'eau et séchage, ce taux de dégradation était évalué à 38 %, et après infiltration, il peut atteindre jusqu'à 58 %**. Ces taux de dégradation peuvent être comparés à ceux trouvés par Cheng & al. [12] pour des fibres ex-PAN HS ($\sigma_r = 3110$ MPa) servant de renfort à une matrice d'aluminium allié à 12 % en masse de silicium. L'élaboration de ce composite est assurée par squeeze-casting avec une température du bain d'aluminium de 780°C et une pression de 49 MPa appliquée pendant 60 s. La préforme fibreuse, prétraitée avec un liant polymère contenant des particules de SiC, était placée dans le moule et l'ensemble était préchauffé entre 300°C et 375°C pendant 3 h sous air avant infiltration, de façon à pyrolyser parfaitement le liant. Pour ces conditions de désensimage puis d'infiltration, le taux de dégradation des fibres après le préchauffage se montait à 27 % et atteignait 49 % après infiltration. Ces taux de dégradation inférieurs aux nôtres peuvent s'expliquer par un désensimage à plus basse température et une exposition des fibres au métal liquide différente. En effet, malgré un temps de maintien de la pression de 60s, le liquide peut avoir disparu bien avant 9s pendant le forgeage liquide.

La surface des fibres extraites de nos composites est très endommagée ; elle apparaît comme piquée (*cf. Figure V-10-a*). Toutefois, des défauts provenant du désensimage restent visibles (*cf. Figure V-10-b à comparer avec la Figure III-29 du Chapitre III*). De tels défauts, par la taille et la morphologie, ont également été observés par Schamm sur des filaments de carbure de silicium infiltrés par de l'aluminium liquide à 700°C sous une pression de 2 MPa pendant 5 min [13]. Schamm attribue, pour l'essentiel, **ces défauts de petites tailles à la germination et à la croissance des carbures d'aluminium, Al_4C_3 , à partir du carbone de la fibre de SiC**.

La *Figure V-11* présente des micrographies issues d'un faciès de rupture. Nous pouvons distinguer sur la *Figure V-11-a* la surface d'une fibre et sur la *Figure V-11-b* l'état de sa matrice, qui constitue en quelque sorte la réplique inverse de la dégradation surfacique de la fibre. Il semble qu'une grande partie des défauts observés à la surface de la fibre trouve leur complémentaire dans les résurgences de la matrice (en gris légèrement plus clair que la matrice). D'après l'étude en MET (*cf. paragraphe*

(i) Il a été vérifié, en réalisant des essais de traction sur ces monofilaments, que ce traitement à la soude ne dégradait pas les fibres en plongeant des fibres T700S brutes de réception dans la solution de soude pendant le même temps que le fil composite.

1.1.2. p.217) et la littérature [7], il semble que certains intermétalliques Al_3Zr se localisent à l'interface fibres/matrice. **Quant aux carbures Al_4C_3 , ils sont connus pour germer préférentiellement au contact de la fibre et y être attachés solidement. Or, lors de la rupture, les carbures restent le plus souvent accrochés à la matrice d'aluminium.** Cela démontre un fort lien chimique entre la matrice et le carbure bien plus important que le lien chimique avec la fibre (rupture interfaciale) ou les liaisons covalentes du carbure (rupture intraparticulaire). **Certaines des empreintes (en général les plus grosses) observées à la surface des fibres (cf. Figure V-10-a) représentent très certainement les points d'ancrage d'intermétalliques, Al_3Zr , qui restent liés à la matrice après rupture, dénotant également une forte liaison chimique entre Al_3Zr et la matrice d'aluminium.**

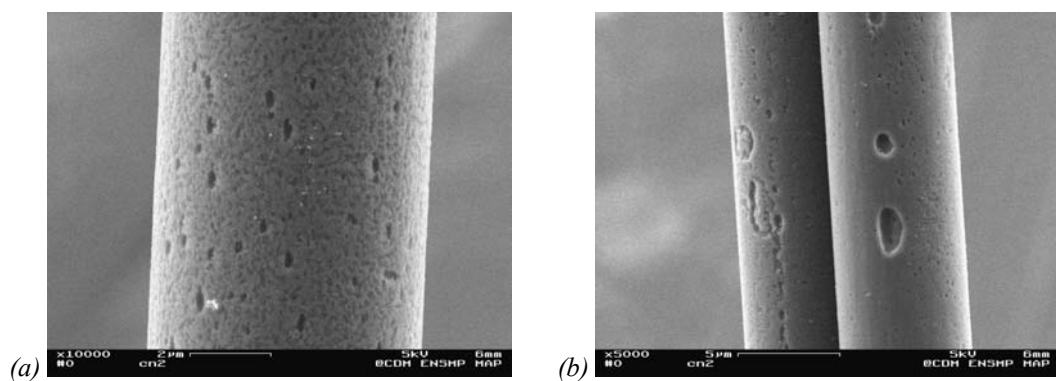


Figure V-10 : Etat de surface de fibres T700S extraites de la matrice d'aluminium

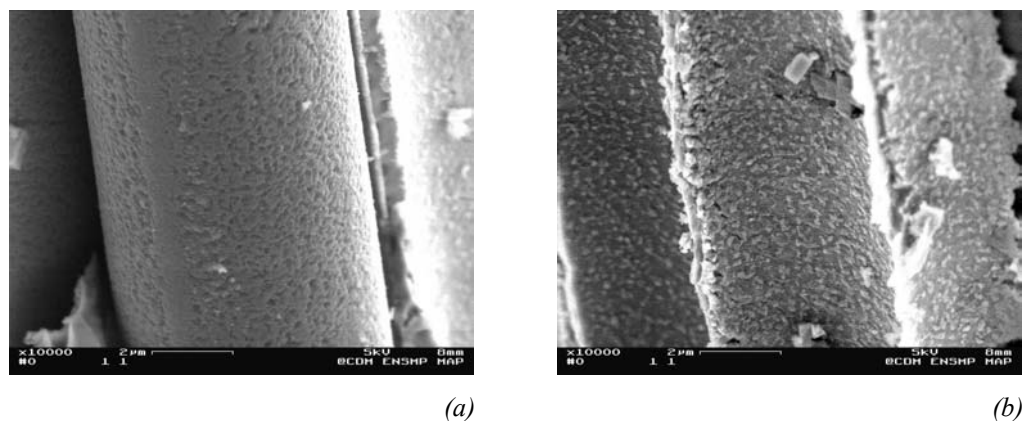


Figure V-11 : Surface d'une fibre T700S après son déchaussement de la matrice à l'issue d'un essai de traction (a) et surface complémentaire de la matrice (b)

1.3.2. Les fils composites

La tenue mécanique des fils a demandé une préparation spécifique pour les éprouvettes et le suivi d'une procédure adéquate pour les essais de traction. L'ensemble de ces conditions opératoires sont mentionnées dans le *Chapitre II, paragraphe 1.2.2.* Les résultats mécaniques sont commentés et discutés en les comparant avec la loi des mélanges. L'accent est

également mis sur l'erreur commise sur la surface et le nombre de phases concernées par la rupture lors de l'évaluation de la contrainte à la rupture.

1.3.2.1. Résultats

La contrainte à la rupture du composite vaut en moyenne 517 ± 46 MPa (6 essais valables sur 10 réalisés, la valeur mesurée de la section moyenne du composite figure en *Annexe 19*) **et l'allongement à la rupture est en moyenne de $0,42 \pm 0,03$ %**. Cette valeur de contrainte à la rupture peut paraître faible comparée, d'une part, au cahier des charges fixé (*cf. Tableau 1.2., Chapitre I*) et, d'autre part, à certains résultats issus de la littérature pour des systèmes équivalents (C/Al) ou concurrents ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ou SiC/Al) (*cf. Chapitre I, paragraphe 1.3.*). La contrainte à la rupture du fil composite dépend, en fait, fortement des différents traitements subis par les fibres lors du procédé d'élaboration (*cf. Chapitre II, paragraphe 3.2.*), plaçant au second plan le rôle de la porosité sur la rupture. Nous reviendrons plus en détail sur l'effet de ces paramètres la fin de ce cinquième chapitre. Notons, toutefois, un écart-type relativement important sur les valeurs mesurées des contraintes à la rupture : entre 10 et 50 MPa pour des élaborations réalisées à différents moments. Il est courant d'observer une telle dispersion sur les propriétés mécaniques et il en est fait état dans la littérature [14, 15]. Cela peut provenir, d'une part, des difficultés à maintenir constants les paramètres « procédé » (températures des fours de désensimage et de séchage, températures de la solution aqueuse et du bain et, enfin, vitesse de défilement) et, d'autre part, de la configuration des essais et des éprouvettes (mauvais alignement de l'éprouvette par rapport à l'axe de traction, géométrie non contrôlée du fil, méconnaissance de la reproductibilité de l'endommagement in-situ du fil lors de son passage sur les différentes poulies du pilote dont les rayons de courbure doivent être les plus grands possibles). De plus, une erreur est introduite lors de l'évaluation de la section du fil (*cf. Chapitre II, paragraphe 1.2.2.*) car **elle comptabilise les porosités, qui ne supportent aucune charge et introduisent des concentrations de contraintes au moment du chargement**. Aussi, il aurait été intéressant de réaliser des essais de traction sur des fils composites après une mise en forme à chaud, dont l'avantage aurait été de rendre circulaire le fil et de réduire les porosités résiduelles.

La *Figure V-12* représente un faciès de rupture typique du composite étudié, confirmant la présence de certaines phases déjà citées ultérieurement, autres que celles attendues : **larges zones de dendrites d'aluminium** (*cf. Figure V-12-c.*), **intermétalliques fragiles Al_3Zr** (*cf. Figure V-12-d*) et **cryolithe solidifiée autour de fibres** (*cf. Figure V-12-f*). La présence de ces nombreuses phases non désirées et leur distribution aléatoire au sein du composite expliquent en grande partie sa faible contrainte à la rupture avec une relativement grande dispersion. **Le faciès de rupture alterne des zones planes et des zones de fort « pull-out », situées plus particulièrement au cœur du composite** (*cf. Figure V-12-a, b et f*). Ceci peut s'expliquer par une moins bonne infiltration au cœur de la mèche qu'à sa périphérie (présence à cœur d'une plus grande concentration

de fibres, de porosités, d'amas de fibres et de cryolithe solidifiée). Par ailleurs, la rupture du fil composite étant majoritairement fragile avec une certaine population de défauts, l'analyse du comportement mécanique aurait nécessité une approche statistique du type Weibull, basée sur la résistance du chaînon le plus faible. Dans ce cas, cela aurait demandé une meilleure définition des défauts en terme de probabilité de rupture associée et une meilleure estimation de la surface supportant la charge.

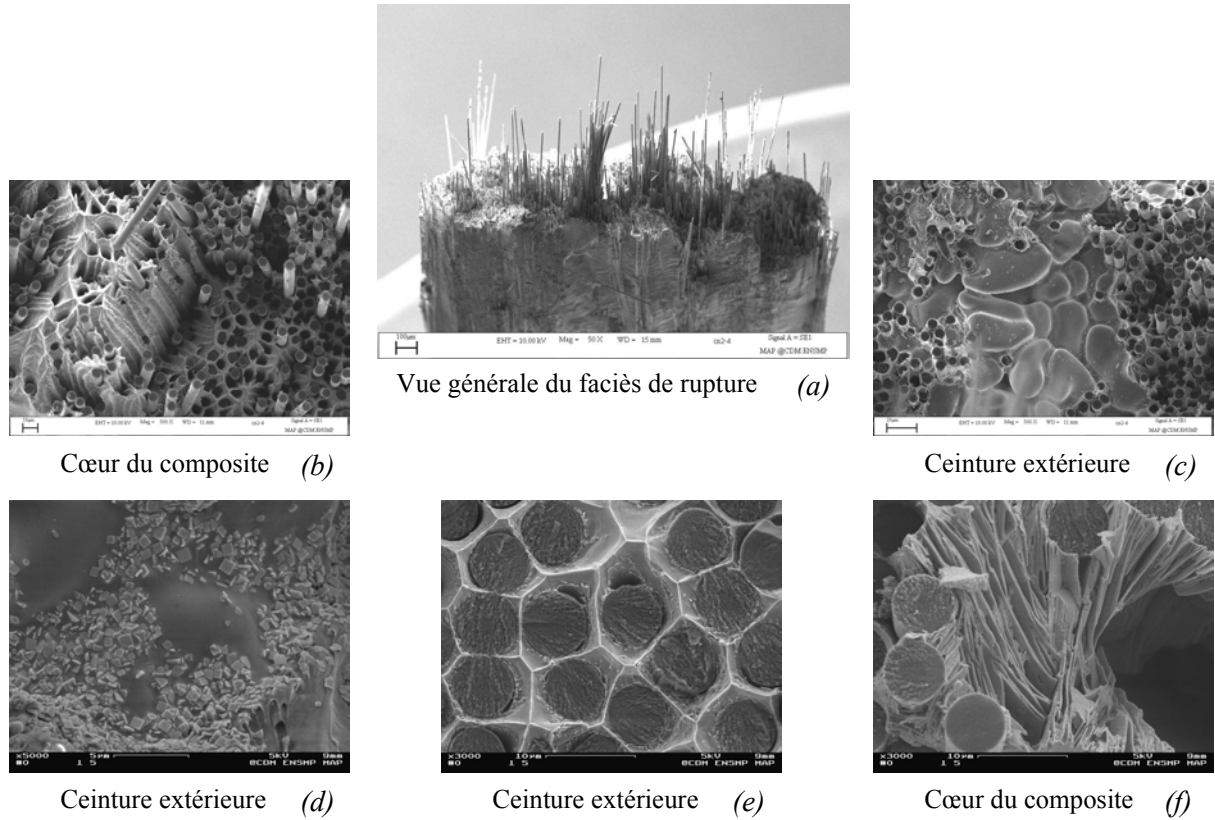


Figure V-12 : Différentes zones caractéristiques d'un faciès de rupture du fil composite élaboré à $T_{bain} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

1.3.2.2. Discussion

La déformation de la matrice ductile étant bien supérieure à celle des fibres fragiles, la déformation à la rupture en traction du composite unidirectionnel est alors imposée par celle des fibres (cf. Figure V-13-a). La contrainte à la rupture du composite à fibres longues continues et alignées dans la direction de la charge est donnée par une **première loi des mélanges** et a lieu après que les fibres se soient rompues.

$$\sigma_{r-c}^{LM1} = f_{vf} \cdot \sigma_{r-f} + (1 - f_{vf}) \cdot \sigma_m^*$$

Où f_{vf} est la fraction volumique de fibres,

σ_{r-f} est la contrainte à la rupture des fibres,

σ_m^* est la contrainte moyenne dans la matrice au moment de la rupture des fibres,

σ_{r-c}^{LMI} est la contrainte à la rupture du composite évaluée par la première loi des mélanges.

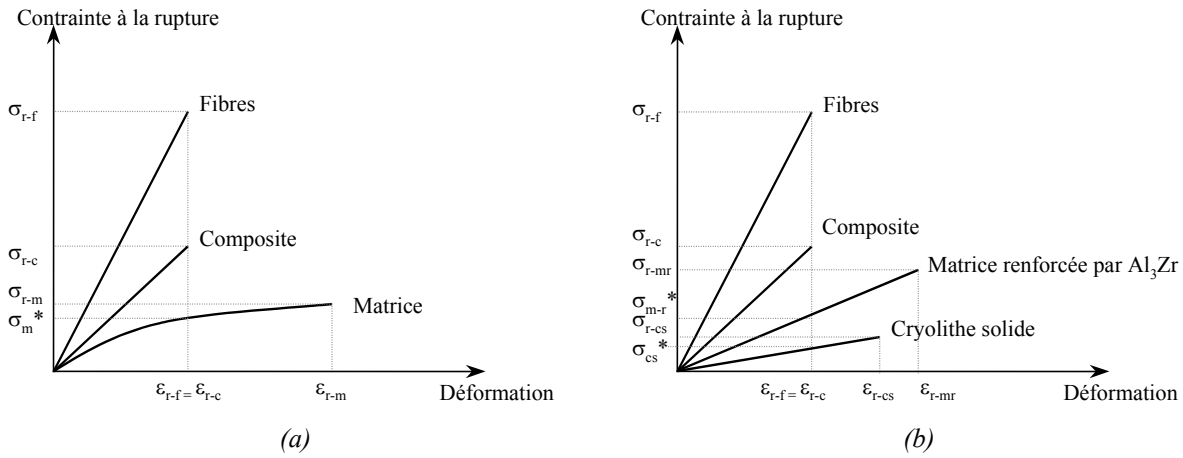


Figure V-13 : Courbe type contrainte-déformation d'un composite à fibres longues sollicité en traction dans le sens des fibres (σ_{r-m} est la contrainte à la rupture de la matrice) pour la première loi des mélanges (a) et la deuxième loi des mélanges plus proche de l'état microstructural du fil composite (b)

La **fraction volumique de fibres** du fil composite étudié dans cette première partie vaut **39 %** (cf. Tableau V-1). L'allongement à la rupture de ce composite est de 0,42 % (cf. Tableau V-3). La courbe de traction de l'aluminium pur nous permet d'évaluer la contrainte de la matrice à **30 MPa** (σ_m^*) au moment de la rupture des fibres, i.e. pour un allongement de 0,42 %. Connaissant par ailleurs la contrainte à la rupture des **fibres extraites (1721 MPa)**, la contrainte à la rupture du composite déterminée par la première loi des mélanges vaut : $\sigma_{r-c}^{LMI} = 689 \text{ MPa}$, valeur comparable à celle rencontrée dans la littérature compte tenu de la fraction volumique de fibres. **Le fil composite élaboré nous permet donc d'atteindre 75 % de la contrainte à la rupture estimée par la première loi des mélanges.** La différence entre ces deux valeurs, l'une calculée, l'autre mesurée, s'explique en grande partie par la présence de plusieurs phases non prises en compte par la première loi des mélanges ci-dessus. Pour mieux approcher analytiquement notre valeur mesurée, il aurait fallu estimer la fraction volumique de cryolithe solide, f_{vcs} , avec sa contrainte, σ_{r-cs} , et sa déformation, ϵ_{r-cs} , à la rupture, prendre en compte le renforcement (ii) de la matrice par l'ajout de particules Al_3Zr (augmentation de sa contrainte et diminution de sa déformation à la rupture) et enfin estimer la section effective, résistante à la charge. Cela revient donc à considérer trois phases et à corriger les fractions volumiques de toutes les phases participant à la tenue mécanique du composite. Aussi, **la seconde loi**

(ii) Ce renforcement de la matrice par une précipitation de particules dures sera d'autant meilleur que ces précipités seront fins et cohérents avec la matrice. Aussi, comparé à un aluminium de pureté commerciale [8], un alliage d'aluminium à durcissement structural du AS9G03 [9] peut voir sa contrainte vraie et sa déformation vraie à la rupture passer respectivement de $50,1 \pm 5,6 \text{ MPa}$ à $340 \pm 0,3 \text{ MPa}$, et de $30,2 \pm 3,7 \%$ à $5,7 \pm 0,5 \%$.

des mélanges s'écrirait comme suit, en supposant de nouveau que ce sont les fibres qui gouvernent la rupture du composite et non la cryolithe solide :

$$\sigma_{r-c}^{LM2} = f_{vf} \cdot \sigma_{r-f} + f_{vmr} \cdot \sigma_{mr}^* + f_{vcs} \cdot \sigma_{cs}^* \quad \text{avec } f_{vf} + f_{vmr} + f_{vcs} = 1$$

où f_{vf} est la fraction volumique de fibres,

f_{vmr} est la fraction volumique de matrice renforcée par les particules Al_3Zr ,

f_{vcs} est la fraction volumique de cryolithe solide,

et les autres notations sont définies comme précédemment à la *Figure V-13-b*.

Ceci étant, compte-tenu de la dégradation des fibres, la contrainte à la rupture du composite, estimée par l'une ou l'autre loi des mélanges, est bien en deçà de ce qu'elle pourrait être, en l'absence de toute dégradation des fibres. Si nous considérons que les fibres gardent intégralement leurs propriétés, la première loi des mélanges conduit en effet à : $\sigma_{r-c}^{LM1} = 1601 \text{ MPa}$. Au vu du procédé d'élaboration développé et de la littérature traitant des CMM, il paraît difficile de s'affranchir de la dégradation des fibres lors de l'infiltration, i.e. de la formation de carbures d'aluminium à l'interface et ce dans la mesure où l'on ne désire pas revêtir d'un dépôt protecteur les fibres. Par contre, nous pouvons certainement surmonter la dégradation lors du désensimage de la mèche de fibres (en songeant par exemple à entreprendre une décomposition thermique sous atmosphère inerte). Dans ce cas, le taux de dégradation mécanique des fibres ne serait plus que de 31 %, comparé à 58 %, d'où une contrainte à la rupture du composite estimée par la première loi des mélanges à : $\sigma_{r-c}^{LM1} = 1110 \text{ MPa}$. Cela nous permettrait donc de nous approcher du cahier des charges, à savoir : une contrainte à la rupture du fil composite entre 1000 et 1500 MPa. De plus, **nous montrons ainsi que l'étape à améliorer, en tout premier lieu, est le désensimage** car c'est en effet la perte de résistance mécanique des fibres et non pas la présence de cryolithe solide, de porosité ou la présence de Al_4C_3 et Al_3Zr au contact du renfort, qui est à l'origine d'une aussi faible contrainte à la rupture du composite. Mais, il ne faudrait pas non plus que la fraction volumique de cryolithe solide devienne trop importante, auquel cas le composite pourrait manifester de moins bonnes propriétés mécaniques que la matrice renforcée. Pour éviter cela, il faut que la fraction volumique de fibres dépasse une certaine valeur critique, $f_{vf-crit}$, c'est-à-dire que la résistance à la traction du fil composite, σ_{r-c}^{LM2} , soit au moins égale à celle de la matrice renforcée, σ_{r-mr} , ou encore : $\sigma_{r-c}^{LM2} \geq \sigma_{r-mr}$. La fraction volumique critique de fibres est donnée par l'équation suivante :

$$f_{vf-crit} \geq \frac{\sigma_{r-mr} - (1 - f_{vcs}) \cdot \sigma_{mr}^* - (1 - f_{vmr}) \cdot \sigma_{cs}^*}{\sigma_{r-f} - \sigma_{mr}^* - \sigma_{cs}^*}$$

Dans la mesure où σ_{cs}^* est négligeable devant σ_{mr}^* , la fraction volumique critique s'écrit :

$$f_{vf-crit} \geq \frac{\sigma_{r-mr} - (1 - f_{vcs}) \cdot \sigma_{mr}^* + f_{vmr} \cdot \sigma_{cs}^*}{\sigma_{r-f} - \sigma_{mr}^*}$$

2. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

Dans la première partie, nous avons étudié les propriétés microstructurales, puis physiques et mécaniques d'un fil composite type, c'est-à-dire représentatif des différents fils composites que nous avons pu élaborer au cours de cette étude. Ce fil composite présente encore bien des défauts, entre autres de la porosité aux amas de fibres. C'est pourquoi, nous qualifierons de « moyenne » sa qualité d'infiltration. Pour certains paramètres d'élaboration, nous avons également obtenu des fils composites mal infiltrés (qualité d'infiltration « mauvaise »), pour lesquels le cœur de la mèche de fibres était non imprégné.

Dans cette seconde partie, nous allons essentiellement étudier et discuter les propriétés des différents composites élaborés. Après avoir abordé la mise en forme du fil en fin de procédé, nous nous attacherons à regarder l'effet des paramètres « matériau » ou « procédé » sur la résistance à la traction des composites. Ces résultats seront enfin comparés à ceux fixés par le cahier des charges et à ceux rencontrés dans la littérature.

Des résultats complémentaires, mais toutefois utiles figurent dans l'*Annexe 19* pour l'estimation de la section moyenne des fils étudiés et dans l'*Annexe 20* pour l'évaluation de la contrainte à la rupture des fibres extraites de la matrice.

2.1. Préliminaires : mise en forme du fil composite

Comme nous avons pu l'observer sur les différentes sections transverses du fil composite présentées jusqu'à maintenant, nous ne contrôlons pas sa mise en forme, à savoir : sa circularité. Les partenaires fabricants de câbles du projet souhaitent cependant une section circulaire pour un toronnage plus aisé. Aussi, nous avons testé plusieurs systèmes de mise en forme situés soit dans le bain liquide (en jouant sur la forme de la gorge de la poulie de guidage), soit en sortie du bain (passage du fil à l'intérieur d'une filière alors que l'aluminium est pâteux). Non seulement nous souhaitons mettre en forme le fil composite, mais nous espérons également pouvoir homogénéiser la répartition des fibres au sein de la matrice. En effet, la légère pression exercée sur l'aluminium liquide ou pâteux par l'un quelconque des deux systèmes de mise en forme permettrait d'expulser la cryolithe liquide et l'excédent d'aluminium hors du composite et ainsi jouer sur la porosité, la fraction volumique de fibres et la distribution des fibres.

2.1.1. Systèmes en sortie du bain

Les deux systèmes testés en sortie du bain d'aluminium liquide sont schématisés à la *Figure V-14*. Le système (a) est composé de deux poulies à gorge arrondie, imbriquées l'une dans

l'autre pour conserver leur alignement. Ces poulies sont maintenues en contact par l'intermédiaire de ressorts afin de laisser passer d'éventuels défauts en surface du fil composite sans pour autant bloquer le procédé ou l'interrompre par une rupture intempestive du fil. Le système (b) est conçu de la même façon avec deux moitiés de filière.

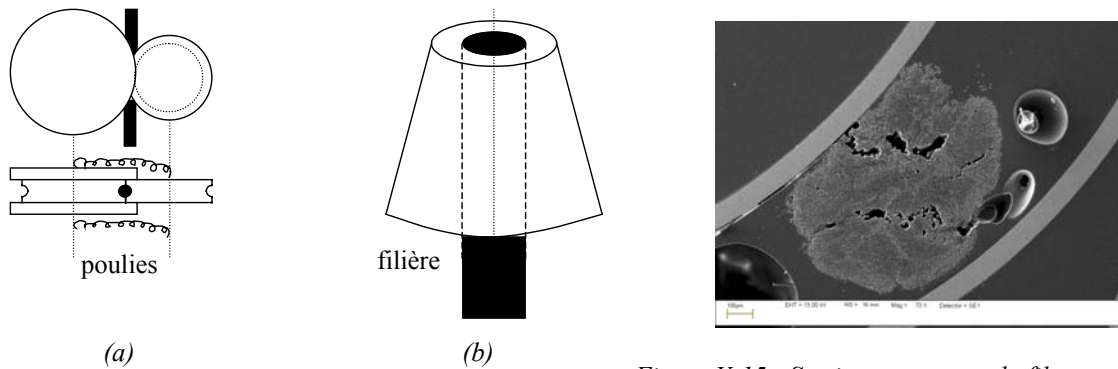


Figure V-14 : Systèmes de mise en forme du fil composite en sortie du bain d'aluminium

Figure V-15 : Section transverse du fil composite mis en forme avec le système (b)

Le système (a) n'a pas permis de réaliser une mise en forme correcte, les poulies ne conservant pas leur alignement malgré les ressorts. Le système (b) a, quant à lui, conduit à l'élaboration d'un fil composite de section quasi-circulaire mais contenant encore beaucoup de défauts (en particulier des fissures et de la porosité), sans doute créés lors de l'introduction du fil dans la filière qui a tendance à fléchir. Il est également à noter que la production de grandes longueurs de fils a été impossible, la filière s'obstruant par des fragments de fibres cassées, à la suite du frottement en continu du fil sur les parois de la filière.

Compte-tenu du faible diamètre du creuset de graphite (20 cm) contenant le bain d'aluminium liquide, l'espace de travail en sortie du bain est étroit. C'est pourquoi nous n'avons pu poursuivre les recherches dans cette voie.

2.1.2. Systèmes de guidage à l'intérieur du bain

Les premières poulies de guidage de la mèche de fibres utilisées dans le bain d'aluminium sont représentées Figure V-16. Avec la poulie à gorge triangulaire, des composites de sections très différentes ont été obtenus (« triangulaire », « parallélépipédique » ou ovale). Par contre, la poulie à gorge aplatie conduit à des fils composites de section reproductible sur l'ensemble de la longueur du fil composite. Le fil est plat avec les extrémités recroquevillées, i.e. **le fil a, en quelque sorte, adopté la forme de la gorge**. Forts de ces constatations, **nous avons finalement utilisé une poulie à gorge profonde et arrondie** dans le but de faire pénétrer la mèche de fibres au fond de la gorge et ainsi produire un fil composite de section quasi-circulaire. Les composites obtenus sont ceux

présentés dans ce chapitre et nous pouvons vérifier qu'ils ont une section ovale et que cette forme est reproductible sur la longueur et au cours des différentes élaborations.

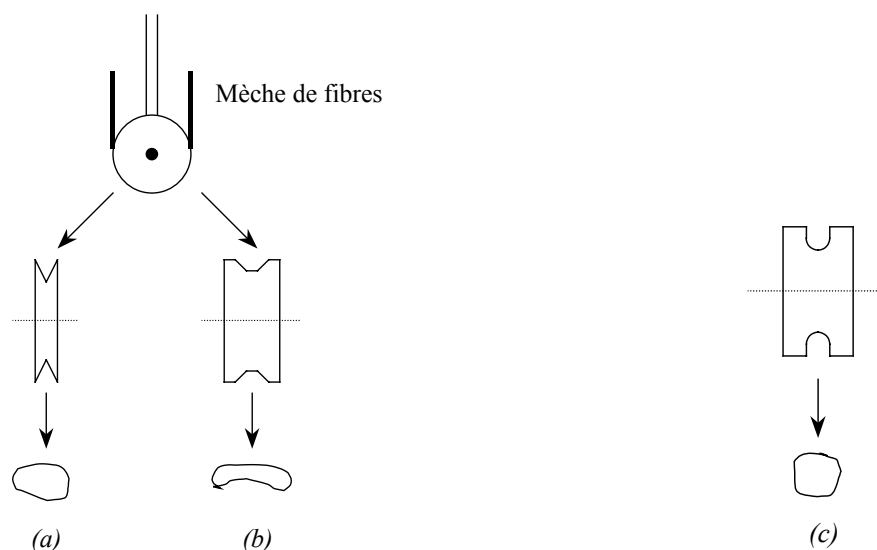


Figure V-16 : Systèmes de guidage de la mèche de fibres dans le bain d'aluminium permettant la mise en forme du fil composite et morphologies de la section du fil composite obtenues à partir d'une poulie à gorge triangulaire (a), à gorge aplatie (b) et à gorge profonde et arrondie (c)

2.2. Paramètres « matériau »

La matrice d'aluminium ayant été choisie en accord avec les différents partenaires du projet, elle ne constitue pas un paramètre de notre étude. On s'intéressera en premier lieu aux paramètres « fibres » puis plus brièvement aux paramètres « flux ». En effet, le flux ayant été largement étudié au chapitre précédent en terme de réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium (*cf. Chapitre IV*), il s'agira plus particulièrement ici de reprendre les paramètres clés de cette étape (influence de l'atmosphère ambiant et de l'état physique du flux) et d'en étudier leur effet sur la résistance à la traction du fil composite.

2.2.1. Les fibres

Pour l'étude des paramètres « fibres », nous avons fixé la température de l'aluminium liquide à **710°C** et la vitesse de défilement de la mèche de fibres à **1 m/min** et nous avons employé **une solution neuve de K_2ZrF_6** . Les caractéristiques des composites et des fibres qui les constituent sont rassemblées dans le *Tableau V-4*. Deux types de fibres ont été étudiés : les T700S et les T800H. Il est à noter que les T700S sont désensimées par nos soins lors du procédé d'élaboration, alors que les T800H sont fournies désensimées. Aussi, la première étape de notre procédé est donc neutralisée lors de l'utilisation des fibres T800H permettant ainsi de conserver les propriétés mécaniques des fibres. En ce qui concerne les fibres T700S, nous distinguerons celles que nous avons désensimées (notées

T700S) de celles qui ont été traitées par le partenaire EA-Technology (notées APNEP lot2 pour celles désensimées et APNEP SiO₂ pour celles désensimées puis revêtues d'une fine couche de silice). Trois paramètres seront regardés : la répartition des fibres au sein du composite, l'influence d'une couche protectrice de silice et la nature des fibres.

2.2.1.1. Répartition des fibres au sein du composite

Lors des observations au MEB de ces différents composites, il est apparu que la morphologie de la mèche de fibres au début du procédé d'élaboration avait une grande influence sur la répartition de ces fibres au sein du composite.

Fibres	Fibres - σ_r (MPa)			Composites		
	Brutes	Désensimées	Extraites	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
T700S	4059	2500	1721	517 ± 46	$0,42 \pm 0,03$	Moyenne
APNEP lot2	4059	1690	1212	265 ± 6	$0,26 \pm 0,02$	Moyenne
APNEP SiO ₂	4059	1742		313 ± 40	$0,33 \pm 0,05$	Moyenne
T800H	4103	4103	3146	319 ± 42	$0,21 \pm 0,04$	Mauvaise

Tableau V-4 : Caractéristiques mécaniques des composites et des fibres pour une élaboration à $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

a) Influence de l'ensimage

La comparaison des composites obtenus à partir de fibres T700S (fournies ensimées) et de fibres T800H (fournies non ensimées) montre que l'ensimage influe sur la qualité d'infiltration.

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe lors de l'élaboration, il faut savoir que les fibres **T700S ensimées se présentent sous la forme d'une mèche aplatie** (cf. Figure V-17-a), alors que **la mèche de fibres T800H non ensimées** (cf. Figure V-17-b) **s'arrondie et se serre** sous la tension exercée par l'intermédiaire du trancanneur. Ainsi, lors de l'étape de traitement au flux, la mèche reste plate avec des fibres relativement lâches pour les T700S, alors que la mèche devient ronde avec des fibres très resserrées pour les T800H. Les fibres T700S sont donc traitées de façon plus homogène, alors que seule la ceinture extérieure

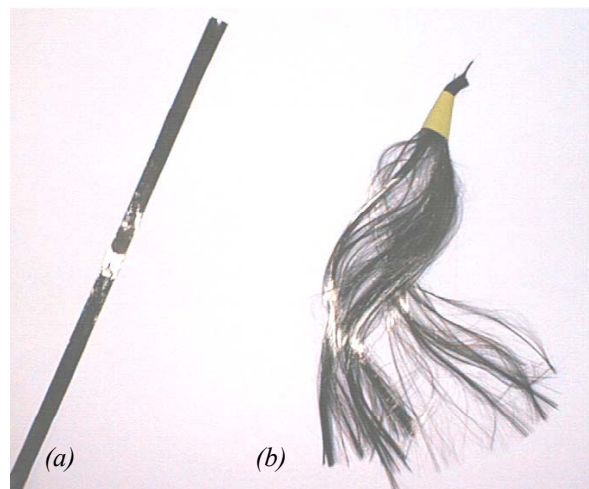


Figure V-17 : Photographies d'une mèche de fibres ensimée (a) et d'une mèche non-ensimée (b)

de la mèche de fibres T800H est traitée.

L'imprégnation par l'aluminium liquide de la mèche s'en ressent, comme nous pouvons le constater à partir des micrographies de la *Figure V-18* comparées à celles de la *Figure V-1*. **Le composite obtenu avec les fibres T800H n'est pas infiltré à cœur, contrairement au composite élaboré avec des fibres T700S. Cela pourrait suggérer qu'une mèche trop tendue ne parviendrait pas à être correctement traitée au flux puis infiltrée. Aussi, il conviendrait, dans le futur, d'optimiser la tension de la mèche lors de l'élaboration.**

Cette mauvaise infiltration de la mèche de fibres T800H est également observable sur les faciès de rupture, où les fibres montrent un **fort « pull-out »** (cf. *Figure V-19-a*). La surface des fibres déchaussées apparaît dégradée (cf. *Figure V-19-b*), ce que confirment les essais de traction sur monofilaments extraits de la matrice (cf. *Tableau V-4*). Rappelons qu'au départ la surface des fibres est différente : elle est rugueuse pour les T800H (cf. *Figure II-7*) et lisse pour les T700S (cf. *Figure II-6*). La perte de propriétés en traction des fibres T700S après infiltration reste cependant plus marquée que celle des T800H (taux de dégradation de 58 % comparé à 23 % pour les fibres T800H). Mais, il n'en demeure pas moins que la contrainte à la rupture du fil composite T700S/Al est bien meilleure que celle du fil composite T800H/Al. Ceci s'explique certainement par un **meilleur transfert de charge des fibres à la matrice dans le composite T700S/Al convenablement infiltré** que dans le composite T800H/Al non infiltré à cœur, mais dont les fibres conservent normalement de bonnes propriétés mécaniques puisqu'elles n'ont pas été dégradées par l'aluminium liquide, si ce n'est par le liquide cryolithique ou l'air restés piégés dans la mèche. Cela nous indique donc qu'il faut être très prudent sur l'interprétation des caractéristiques mécaniques des fils composites tant que l'infiltration n'est pas correcte, définie par l'absence de zones non infiltrées..

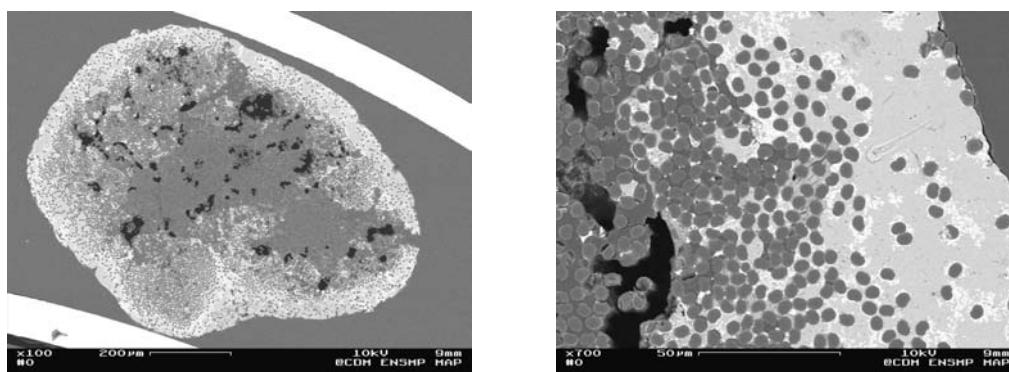


Figure V-18 : Sections polies du fil composite élaboré à partir de fibres T800H à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

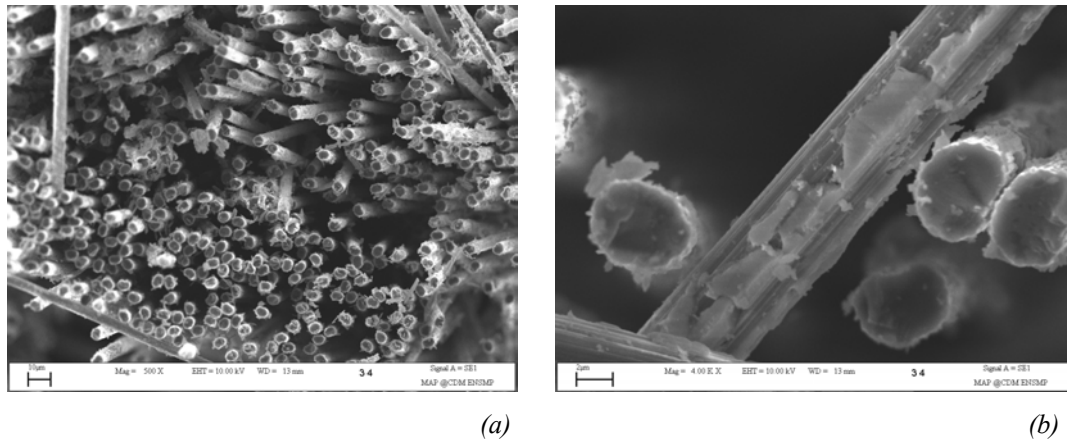


Figure V-19 : Faciès de rupture du cœur du fil composite élaboré à partir de fibres T800H à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

b) Influence de l'alignement initial des fibres

La bobine de fibres T700S fournie par le fabricant est directement installée sur le pilote prête à l'emploi. Aussi, la mèche de fibres T700S subit très peu de manipulations. Au contraire, **les fibres T700S traitées par EA-Technology ont été débobinées et bobinées à plusieurs reprises** de façon à entreprendre leur désensimage puis leur revêtement par de la silice. **Ces fibres ne sont alors plus correctement alignées après leur installation sur le pilote**, ce qui doit fort logiquement se répercuter dans la microstructure du fil composite. A faible grossissement, aucune différence ne peut être cependant observée entre les fils composites, T700S/Al et APNEP lot2/Al (*cf. Figure V-2-a et Figure V-20-a*) ou APNEP SiO₂/Al. Un faible désalignement ne serait toutefois pas étonnant et est couramment observé dans la littérature [16]. En effet, le phénomène de désalignement est une caractéristique des composites unidirectionnels élaborés à partir de mèches de fibres. Localement, les fibres s'organisent en « mini-mèches » dans lesquelles les fibres sont majoritairement parallèles. Nous avons d'ailleurs déjà observé ce phénomène de regroupement en « mini-mèches » (*cf. paragraphe 1.1.1.1. p.211*). Par ailleurs, si nous observons la section longitudinale du fil composite APNEP lot2/Al à plus fort grossissement (*cf. Figure V-20-b*), une multi-fissuration des fibres apparaît. Il s'agit certainement des fibres mal alignées qui subissent un état de contraintes différent (torsion, cisaillement...) voire des contraintes de traction plus élevées que les fibres alignées lors du passage sur les différentes poulies du pilote. **Cette multi-fissuration de certaines fibres de la mèche est observable sur les deux composites : APNEP lot2/Al et APNEP SiO₂/Al.**

En terme de contrainte à la rupture, les composites APNEP lot2/Al et APNEP SiO₂/Al sont moins résistants en traction que le fil T700S/Al. Le mauvais alignement des fibres APNEP et la présence de fibres multi-fissurées (fibres courtes) pourraient expliquer cette perte de résistance. A cela, s'ajoute la plus forte diminution de la contrainte à la rupture des fibres APNEP et ce dès le désensimage (*cf. Tableau V-4*).

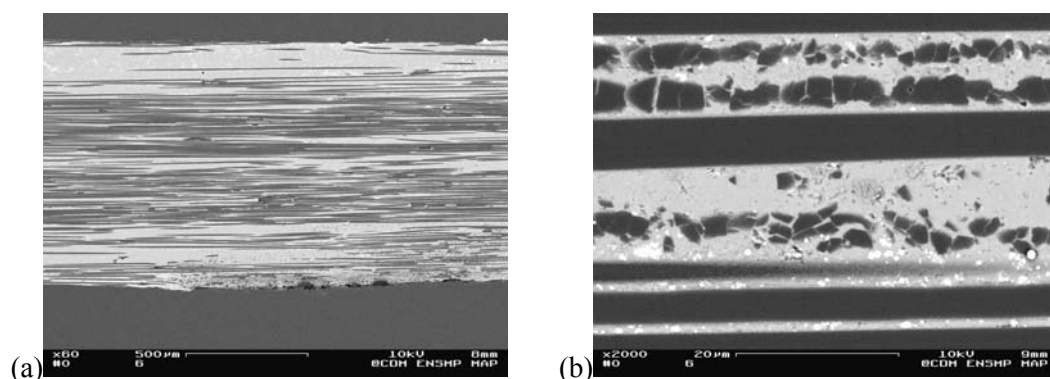


Figure V-20 : Sections longitudinales du fil composite élaboré à partir de fibres APNEP lot2 à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

2.2.1.2. Influence d'un revêtement protecteur sur les fibres

Avant de s'intéresser à l'influence d'une couche protectrice de silice sur les propriétés du composite, revenons sur ce revêtement. Cette fine couche de silice d'épaisseur variant de 0 à 500 nm selon les fibres de la mèche est déposée par projection plasma après que les fibres aient été désensimées par ce même procédé sous atmosphère d'azote. Le revêtement consiste à utiliser un gaz précurseur à base de silicium, l'hexaméthylsiloxane (HMDS), dans un gaz porteur inerte (azote) sous plasma d'azote.

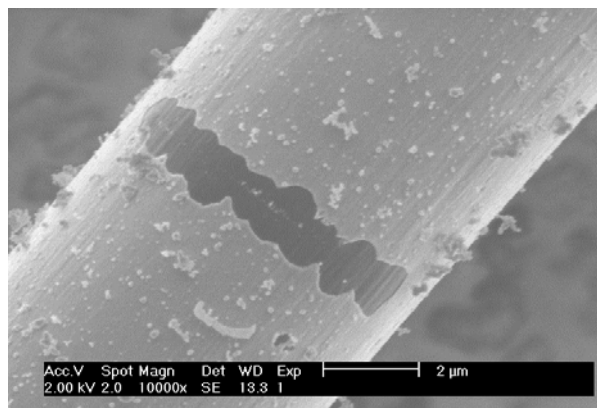


Figure V-21 : Fibre T700S revêtue de SiO_2

Des observations en MET ont révélé que ce dépôt est constitué d'une couche de silice amorphe et de petits cristallites de carbure de silicium, dont la taille varie entre 20 et 80 nm. Aucune mesure d'adhésion de ce dépôt sur la fibre de carbone n'a été entreprise et peu de données bibliographiques détaillent cet aspect du revêtement. Par contre, d'après le Tableau I-9 du Chapitre I, on sait que le dépôt de SiO_2 ne présente pas un angle de mouillage vis-à-vis de l'aluminium intéressant.

A **qualité d'infiltration égale**, les composites APNEP lot2/Al et APNEP SiO_2 /Al présentent une contrainte à la rupture du même ordre de grandeur. Les **faciès de rupture de ces deux composites sont plans avec un léger « pull-out »**, ce qui indique une forte interface fibres/matrice et un très bon transfert de charge des fibres à la matrice (cf. Figure V-22). Dans le cas du composite APNEP lot2/Al, la forte interface pourrait être attribuée à une concentration importante de Al_4C_3 . Le composite APNEP SiO_2 /Al possède toutefois la contrainte à la rupture la plus élevée (cf. Tableau V-4). On va donc tenter d'expliquer ce résultat en entreprenant des études microstructurales aux

interfaces C/SiO₂/Al. Mais déjà, on dispose de quelques données intéressantes sur la réaction de la silice vis-à-vis de l'aluminium. Zhou & al. montrent, en effet, par des essais de la goutte posée sur substrat de silice et sous vide poussé, que le mouillage provient plus de la formation d'alumine que de la diminution de la variation d'enthalpie associée à la réaction. Le mouillage n'aurait cependant lieu que pour des températures élevées et des longs temps de contacts (1h à 950°C) [17], comme le suggérait déjà le *Tableau I-9 du Chapitre I*. Rappelons que le mouillage par la formation d'alumine reste négligeable puisque l'angle de contact entre l'alumine et l'aluminium reste aux alentours de 90° sous vide (*cf. Tableau I-5 du Chapitre I*). Ainsi, **le revêtement de silice protégerait la fibre de carbone contre la réaction de l'aluminium liquide mais ne contribuerait pas à l'amélioration de l'infiltration.**

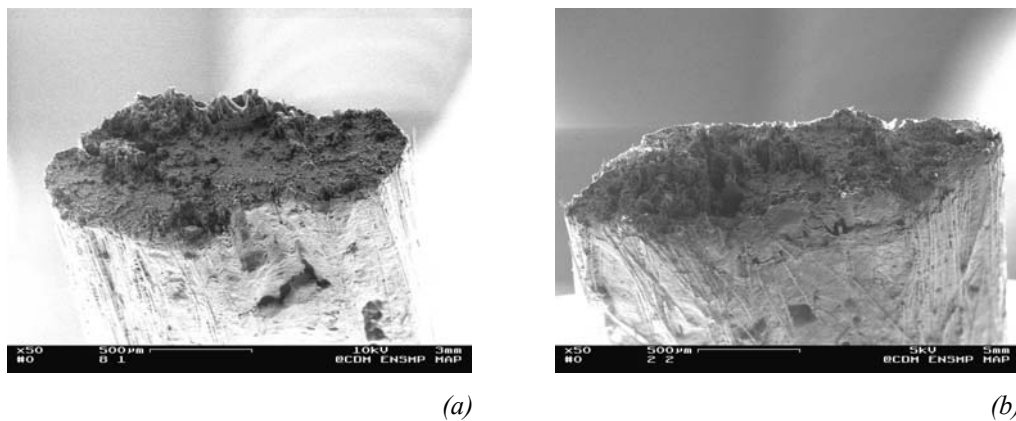


Figure V-22 : Faciès de rupture de fils composites élaborés à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$ à partir de fibres désensimées APNEP (a) et de fibres revêtues SiO₂ APNEP (b)

On peut alors se poser deux questions, à savoir : « Comment agit cette couche de protection ? » et « Quelles réactions ont lieu à l'interface ? » Pour certains auteurs [18], la première réaction qui se produit à l'interface est la réduction de la silice par l'aluminium liquide avec **formation d'alumine à l'interface**, qui agit ensuite comme une barrière de diffusion de l'aluminium liquide. Le silicium ainsi libéré diffuse dans l'aluminium liquide. Cette réduction de la silice est fort logique au regard du diagramme d'Ellingham qui prédit une plus grande stabilité de l'alumine que de la silice. Une analyse EDX sur une lame mince de MET montre à partir d'un seul profil qu'il n'y a plus aucune trace de silicium à l'interface fibres/matrice (*cf. Figure V-23*), ce qui confirmerait que toute la silice a alors réagi. Ce qui est encore plus surprenant, c'est l'absence totale de silicium dans la matrice. Mais doit-on apporter un énorme crédit à ces observations faites sur un profil qui restent très locales alors que le revêtement de SiO₂ est très inhomogène. Cette analyse MET indique enfin la présence d'oxygène et d'aluminium à l'interface, suggérant peut-être la formation d'alumine. Une cartographie X de la répartition des éléments silicium et oxygène sur une section transversale d'une fibre entourée de matrice pour les composites APNEP lot2/Al et APNEP SiO₂/Al a été entreprise afin d'infirmer ou de confirmer la présence d'une réaction à l'interface SiO₂/Al (*cf. Figure V-24*). Ces

images X montrent une plus grande concentration de ces deux éléments à l'interface du composite APNEP SiO₂/Al. L'interface du composite APNEP lot2/Al semble de nouveau enrichi en oxygène, comme cela avait déjà été suggéré à partir des cartographies X du composite T700/Al (cf. Figure V-5). **Le revêtement de silice semble donc avoir réagi partiellement avec l'aluminium. Mais, à aucun moment, nous n'avons apporté la preuve de la formation d'alumine voire même d'intermétalliques Al₄C₃ à l'interface du composite APNEP SiO₂/Al.** Aussi, les raisons de cette forte interface doivent être recherchées en menant des études plus poussées en MET.

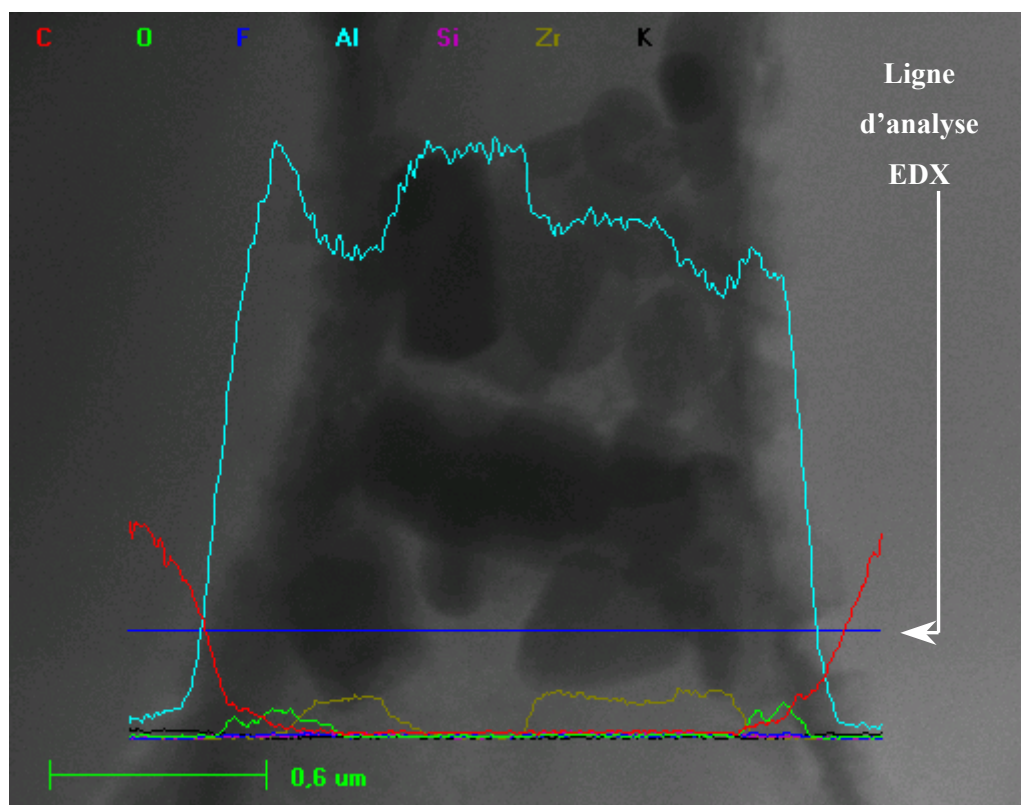


Figure V-23 : Profils de différents éléments présents dans le système à l'interface fibres/matrice (échantillon analysé : lame mince pour étude MET)

2.2.1.3. Influence du type de fibres

Dans notre cas, il est difficile de statuer quant à l'influence du type des fibres sur les propriétés mécaniques du composite obtenu. En effet, la répartition des fibres et leur dégradation l'emporte plus sur la résistance du composite puisque la mèche de fibres T800H n'est pratiquement pas infiltrée par l'aluminium liquide contrairement à la mèche de fibres T700S. Nous ne pouvons donc pas apprécier à sa juste valeur l'influence de la différence de surface des fibres (surface lisse pour les T700S et rugueuse pour les T800H), ce qui aurait été intéressant puisque d'après Pelletier une surface rugueuse permet un meilleur traitement au flux et donc en principe une meilleure infiltration [15].

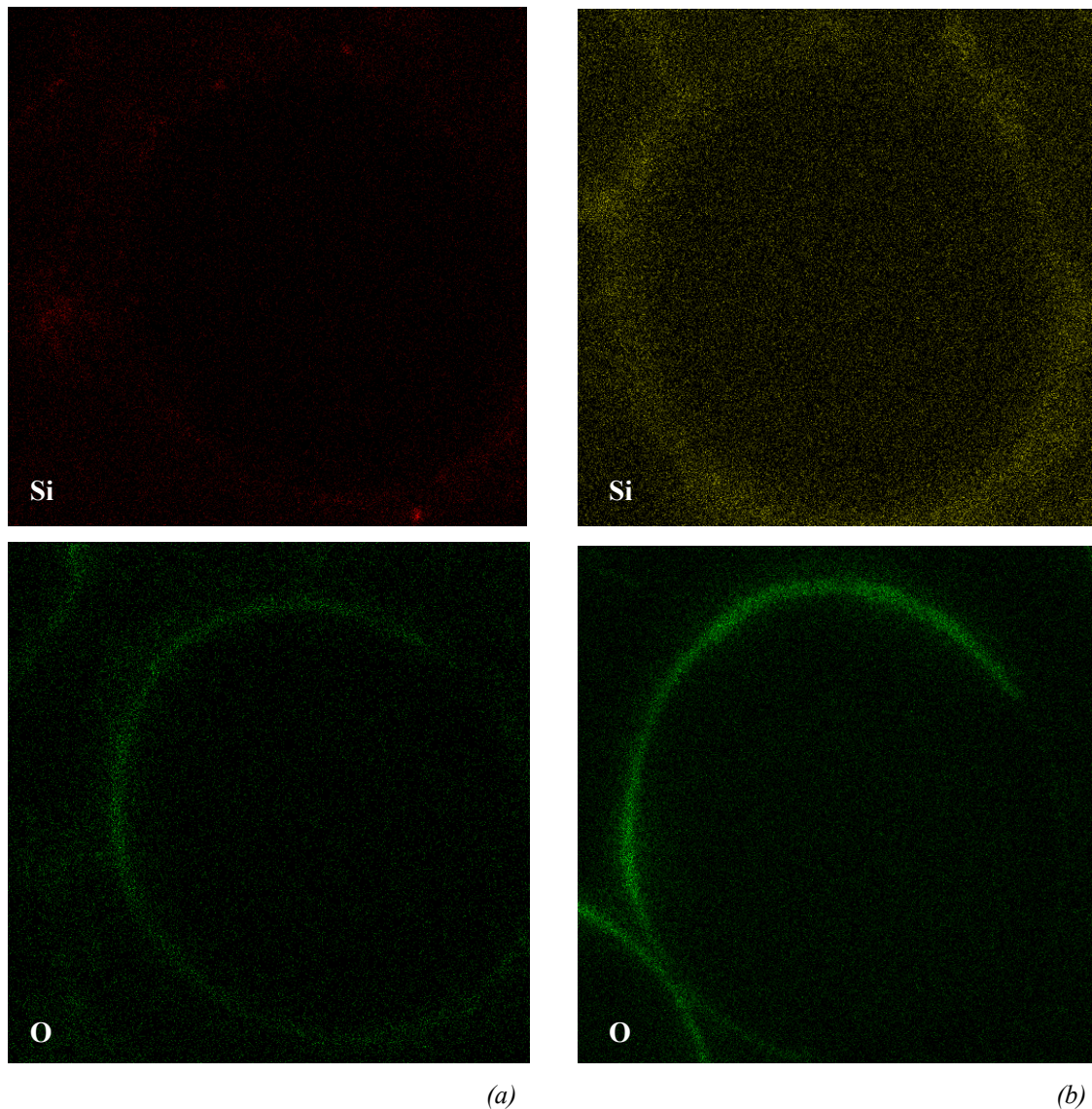


Figure V-24 : Cartographie X sur une section transversale à l'échelle d'une fibre entourée de matrice pour des fils composites élaborés à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$ à partir de fibres désensimées APNEP (a) et de fibres revêtues SiO_2 APNEP (b)

2.2.2. Le flux

Deux paramètres du traitement au flux, semblant importants pour l'industrialisation d'un procédé, sont ici repris afin d'étudier leur influence sur les propriétés en traction du fil composite. Il s'agit de l'influence de l'atmosphère ambiante et de l'état physique du flux, les autres paramètres ayant été traités au *Chapitre IV*. Rappelons que le *Chapitre IV* nous a permis de choisir la composition du flux la plus efficace au niveau du mouillage. Les essais qui suivent sont donc menés avec cette composition, à savoir : le K2 lot 3 (K2 pur).

2.2.2.1. Influence de l'atmosphère ambiant

On entend ici par influence de l'atmosphère ambiant, les différences pouvant être engendrées au sein du composite selon le taux d'hygrométrie de l'air ambiant, qui peut varier tout au long de l'année. En effet, les ATD, menées aux *Chapitres II et IV*, mettent en évidence la dépendance de l'humidité, sur certains pics caractéristiques du K2.

Le *Tableau V-5* présente les résultats d'essais de traction menés sur des fils composites issus de deux élaborations différentes. Les infiltrations ont été réalisées avec des fibres T700S et un flux de K2 lot 3 neuf à une température de bain de 710°C et une vitesse de défilement de 1 m/min. La *première production* a été faite en hiver et la *seconde* cinq mois plus tard, en été. Les fils composites issus de la *production n°1* semblent moins résistants que ceux issus de la *production n°2* à une période de plus faible degré d'hygrométrie. Mais, compte tenu de l'écart-type mesuré sur les valeurs de la contrainte à la rupture, on peut s'interroger sur le réel effet de ce paramètre. Ne faut-il pas encore voir là l'effet d'un manque d'optimisation de la microstructure qui présente des zones mal infiltrées ?

Production	Composites		
	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
1 (Hiver)	451 ± 42	0,50 ± 0,04	Moyenne
2 (Eté)	517 ± 46	0,42 ± 0,03	Moyenne

Tableau V-5 : Influence du degré d'hygrométrie (Hiver/Été) pour deux élaborations réalisées avec des fibres T700S et du K2 lot 3 neuf à $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

2.2.2.2. Influence de l'état physique du flux

Etat physique du flux	Composites		
	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
K2 lot 3 neuf	451 ± 42	0,50 ± 0,04	Moyenne
K2 lot 3 « usagé »	477 ± 48	0,49 ± 0,06	Moyenne

Tableau V-6 : Influence de l'état physique du flux (neuf ou « usagé ») pour deux élaborations réalisées avec des fibres T700S et du K2 lot 3 à $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$

Nous avons introduit au *Chapitre IV paragraphe 1.1.3.* la notion d'état physique du flux. Il s'agissait de la différence de traitement au flux entre une première dissolution de la poudre commerciale de flux K2 lot 3 dans de l'eau distillée à 95°C (état neuf), et un réchauffage à 95°C de la solution utilisée précédemment après plusieurs jours de repos dans la cuve (état « usagé »).

Les micrographies des *Figure IV-8-a* et *Figure IV-8-b* montraient une différence de qualité d'infiltration. Lorsqu'un flux neuf est utilisé, le fil composite présente peu de porosités, alors qu'un flux « usagé » conduit à un composite présentant de la porosité à cœur et une plus mauvaise répartition des fibres. Afin de confirmer ou non cette différence de qualité d'infiltration, des essais de traction ont

été menés sur deux composites élaborés l'un avec du K2 lot 3 neuf et l'autre avec du K2 lot 3 « usagé ». D'après le *Tableau V-6* et compte tenu de l'écart-type des valeurs de contraintes à la rupture, nous pouvons dire que les deux composites présentent la même résistance à la traction. Ainsi, si l'état physique du flux semble avoir une légère influence sur le taux de recouvrement de la mèche de fibres (cristaux de flux déposés en surface de la mèche) et la qualité d'infiltration du composite, il n'a pas d'influence significative sur la résistance à la traction du composite.

2.3. Paramètres « procédé »

Du *Chapitre II*, il ressort qu'à chaque étape du procédé correspond des paramètres « procédé » : la vitesse de défilement et la température du four pour l'étape de désensimage, la vitesse de défilement pour l'étape de traitement au flux. **Dans cette dernière partie du cinquième chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux paramètres « procédé » intervenant lors de l'étape d'infiltration** de la mèche de fibres de carbone par l'aluminium liquide, à savoir : **la vitesse de défilement et la température du bain. Tous les fils composites ont donc été élaborés avec des fibres T700S et une solution neuve de K_2ZrF_6 pur.** Dans un premier temps, l'influence de la vitesse de défilement à température de bain fixée va être regardée sur l'abattement des propriétés en traction du fil composite. Puis, la vitesse de défilement étant fixée, nous étudierons l'influence de la température du bain.

2.3.1. Vitesse de défilement

A **température d'aluminium liquide fixée (710°C)**, trois vitesses de défilement ont été étudiées : **1, 2 et 3 m/min**. Les propriétés en traction des fils composites ainsi obtenus sont répertoriés dans le *Tableau V-7*.

Vitesse de défilement (m/min)	Fibres - σ_r (MPa)			Composites		
	Brutes	Désensimées	Extraites	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
1	4059	2500	1721	517 ± 46	$0,42 \pm 0,03$	Moyenne
2	4059		1713	463 ± 11	$0,42 \pm 0,07$	Moyenne
3	4059	2800		409 ± 35	$0,37 \pm 0,03$	Mauvaise

Tableau V-7 : Caractéristiques mécaniques des composites et des fibres T700S pour des élaborations à $T_{bain} = 710^\circ C$ et $v = 1, 2$ ou 3 m/min

L'observation des sections transverses de ces trois composites montre que la section s'ovalise quand la vitesse augmente (*cf. Figure V-25*). A plus fort grossissement, nous remarquons une meilleure répartition des fibres au sein de la matrice, la présence de moins de porosité et une quasi

absence de cryolithe solidifiée à cœur du composite en diminuant la vitesse de défilement. Cette diminution de la qualité de l'infiltration doit principalement être attribuée à un **traitement au flux moins régulier lors d'une augmentation de la vitesse de défilement** qui contribue à exercer une plus grande tension sur la mèche de fibres. Les fibres étant alors plus resserrées, la solution aqueuse de flux a donc plus de difficultés à pénétrer au cœur de la mèche, indiquant par ailleurs sa faible aptitude à mouiller les fibres de carbone puisqu'une réduction de l'espace inter-fibres est propice à l'ascension capillaire, mais encore faut-il que le système soit mouillant. **Cette plus grande tension imposée à la mèche de fibres par une augmentation de la vitesse de défilement pourrait aussi expliquer la présence croissante de cryolithe solidifiée au cœur du composite dans la mesure où ce liquide ne mouille pas très bien les fibres de carbone.**

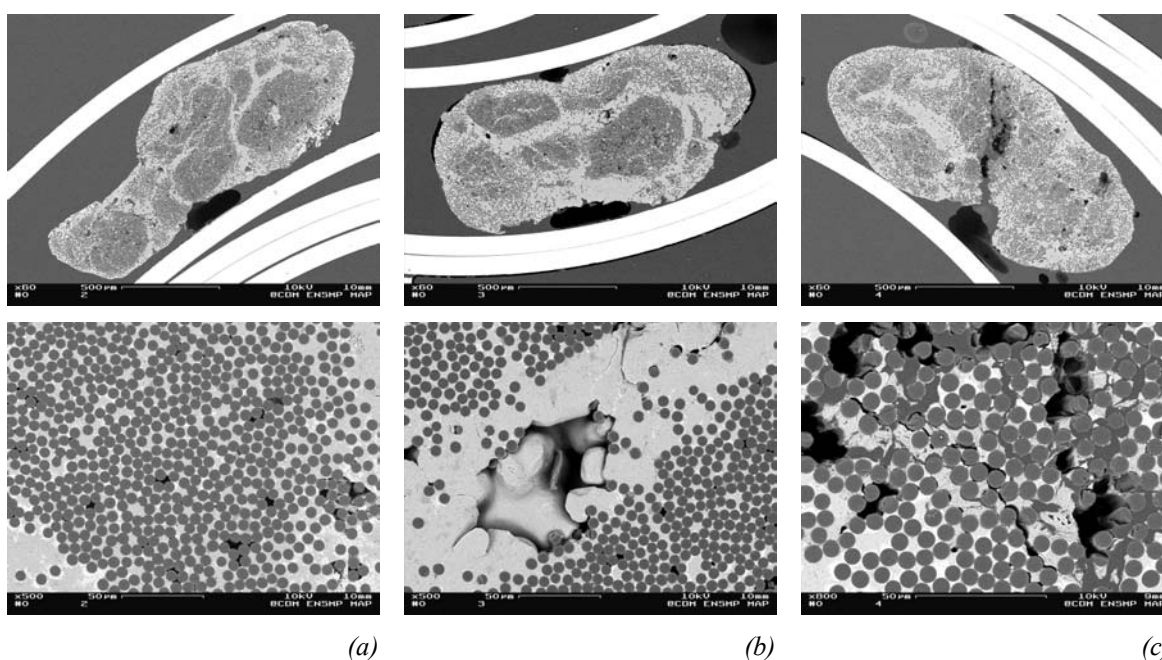


Figure V-25 : Sections transverses de fils composites élaborés à partir de fibres T700S à $T_{\text{bain}} = 710\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $v = 1\text{ m/min}$ (a), 2 m/min (b) et 3 m/min (c)

En terme de résistance à la traction, **la contrainte à la rupture du fil composite diminue lorsque la vitesse de défilement augmente, confirmant les observations sur la qualité de l'infiltration**. A 1 m/min , le faciès de rupture du composite présente un « pull-out » des fibres (cf. Figure V-26-a), alors qu'à 2 m/min le faciès est étagé avec un léger « pull-out » (cf. Figure V-26-b). Cela indiquerait qu'à faible vitesse l'interface fibre/matrice est faible, alors qu'à vitesse élevée elle est forte. Or, la vitesse augmentant, le temps de séjour des fibres dans l'aluminium liquide diminue ($\approx 9\text{ s}$ à 1 m/min , $\approx 4,5\text{ s}$ à 2 m/min , $\approx 3\text{ s}$ à 3 m/min) et la quantité de carbures formés doit donc être moindre. Mais, faut-il voir dans cette différence de « pull-out » nécessairement une conséquence de la quantité d'intermétalliques formés ? En effet, la faible différence observée sur les valeurs de la résistance à la rupture des fibres extraites de la matrice en fonction de la vitesse de défilement confirmerait notre

première impression (*cf. Tableau V-7*). Signalons toutefois que Pippel & al. (*cf. Figure I-17 Chapitre I, [19]*) trouvent que le taux de carbures augmente rapidement avec le temps de contact fibres/aluminium liquide : de 0,2 % en masse pour un temps de 0,8 s à 0,4 % en masse pour un temps de 1,4 s. Qui plus est, ils indiquent que la contrainte à la rupture du composite chute rapidement en fonction du temps de contact fibres/aluminium liquide : une perte de 10 % est notée pour un temps de séjour passant de 0,3 s à 1,2 s. Nos temps de séjour étant d'un ordre de grandeur supérieur, nous aurions dû observer une perte significative en traction des fibres et donc du fil composite pour des temps de contacts variant entre 3 et 9 s. Aussi, il est clair que l'abatement de résistance des fils composites avec l'augmentation de la vitesse de défilement doit être attribuée à la qualité de l'infiltration : porosité plus grande et présence plus marquée de cryolithe fragile solidifiée aux vitesses élevées.

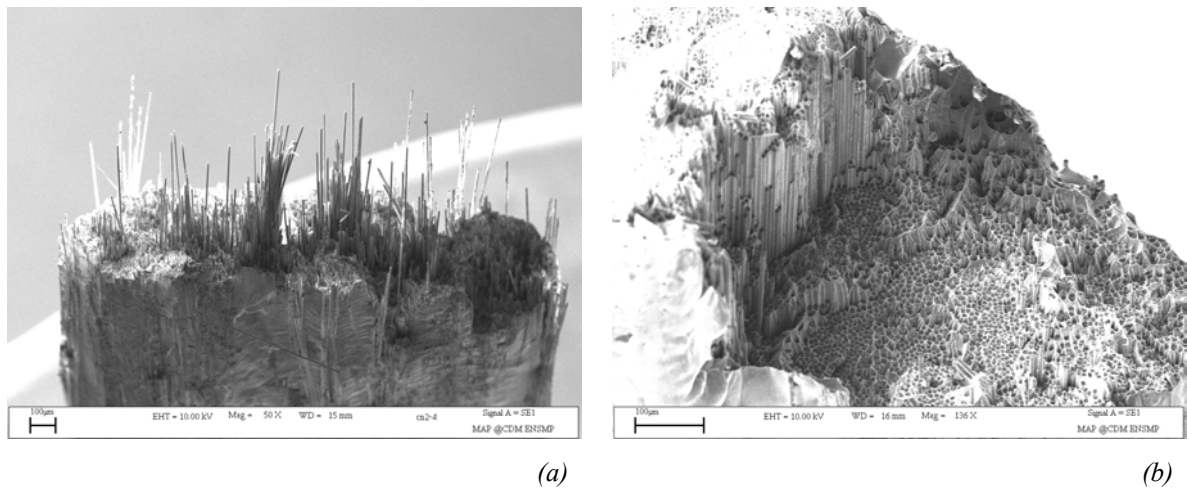


Figure V-26 : Faciès de rupture de fils composites élaborés à partir de fibres T700S à $T_{\text{bain}} = 710^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$ (a) et 2 m/min (b)

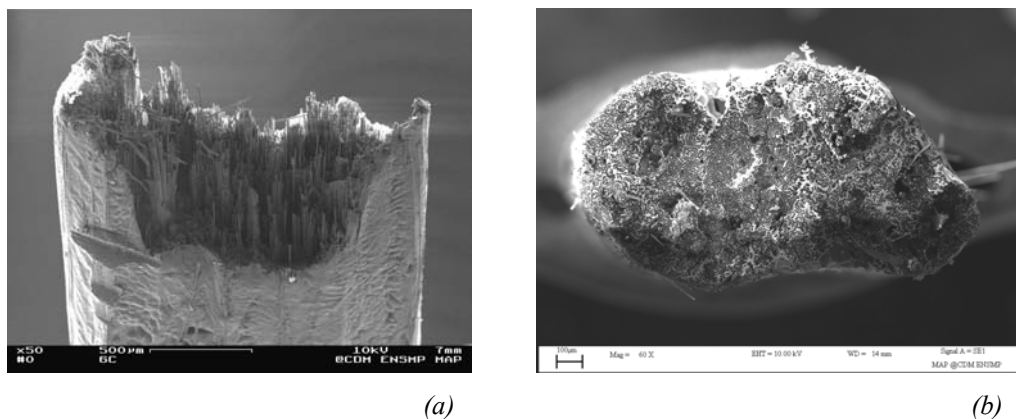


Figure V-27 : Faciès de rupture de fils composites élaborés à partir de fibres T700S à $T_{\text{bain}} = 730^\circ\text{C}$ et $v = 1 \text{ m/min}$ (a) et 2 m/min (b)

Si une autre température d'aluminium liquide est fixée, par exemple 730°C , des constatations similaires sont faites (*cf. Figure V-27*). La contrainte à la rupture des fils composites

diminue quand la vitesse de défilement augmente (cf. Annexe 21). Les faciès de rupture ont la même allure : « pull-out » aux faibles vitesses et faciès plans aux vitesses rapides.

2.3.2. Température du bain

A vitesse de défilement fixée, 2 m/min, trois températures d'aluminium liquide ont été étudiées : 710, 730 et 750°C (soient des températures de consigne de : 730, 745 et 760°C). Les propriétés des fils composites obtenus sont répertoriées dans le Tableau V-8, ainsi que celles des fibres extraites de la matrice.

L'observation de sections transverses de ces trois fils composites (cf. Figure V-28) montre qu'à qualité d'infiltration égale **la quantité de cryolithe solidifiée présente dans le composite diminue quand la température de l'aluminium liquide augmente**. En effet, il apparaît clairement que la cryolithe solidifiée enrobe les fibres à cœur du composite élaboré à 710°C (cf. Figure V-28-a) et quasi pas à 750°C (cf. Figure V-28-c). La viscosité de l'aluminium diminuant avec l'augmentation de la température, l'aluminium liquide est donc plus fluide à 750°C qu'à 710°C. La diminution de la quantité de cryolithe solidifiée pourrait donc être attribuée à cette **diminution de la viscosité quand la température augmente : un liquide plus fluide permettant une meilleure expulsion du liquide cryolithique de l'intérieur du composite vers la surface du bain d'aluminium**.

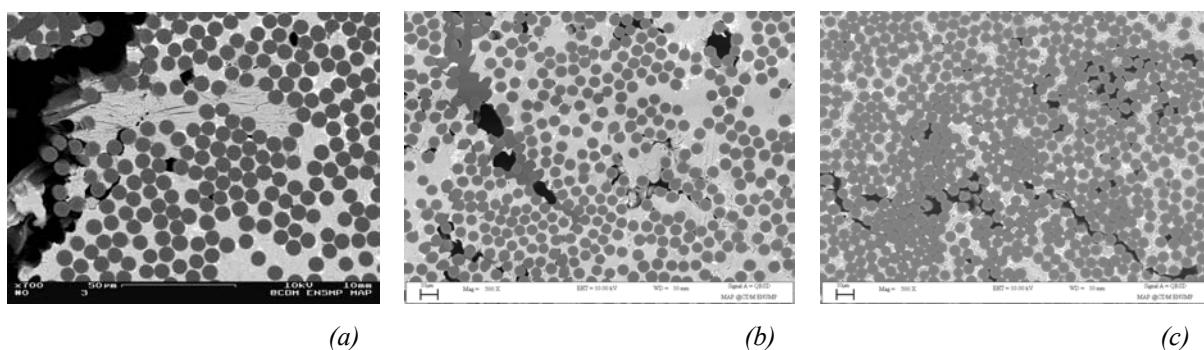


Figure V-28 : Sections transverses de fils composites élaborés à partir de fibres T700S à $v = 2$ m/min et à $T_{\text{bain}} = 710^{\circ}\text{C}$ (a), 730°C (b) et 750°C (c)

En terme de résistance à la rupture, **l'augmentation de la température du bain entraîne cependant une diminution de la résistance à la traction des fils composites** (cf. Tableau V-8). Quelle que soit la température du bain, le faciès de rupture est étagé avec un léger « pull-out » (cf. Figure V-29). Toutefois, lorsque la température augmente le « pull-out » devient plus court indiquant une moins grande décohésion à l'interface, i.e. **l'interface devient plus forte quand la température du bain augmente**. Ayant indiqué à maintes reprises et notamment au Chapitre I que la quantité de carbures Al_4C_3 formés à l'interface fibres/matrice augmentait avec la température et le temps de contact fibres/aluminium liquide, il est clair que **dans le cas présent c'est la formation des**

carbures qui contribue à diminuer la résistance à la rupture des fibres et donc celle du composite.

Température du bain (°C)	Fibres - σ_r (MPa)		Composites		
	Brutes	Extraites	σ_r (MPa)	A_r (%)	Qualité infiltration
710	4059	1713	463 ± 11	$0,42 \pm 0,07$	Moyenne
730	4059	1680	400 ± 25	$0,38 \pm 0,03$	Moyenne
750	4059		405 ± 16	$0,38 \pm 0,03$	Moyenne

Tableau V-8 : Caractéristiques mécaniques des composites et des fibres T700S pour des élaborations à $T_{bain} = 710, 730$ ou 750°C et $v = 2$ m/min

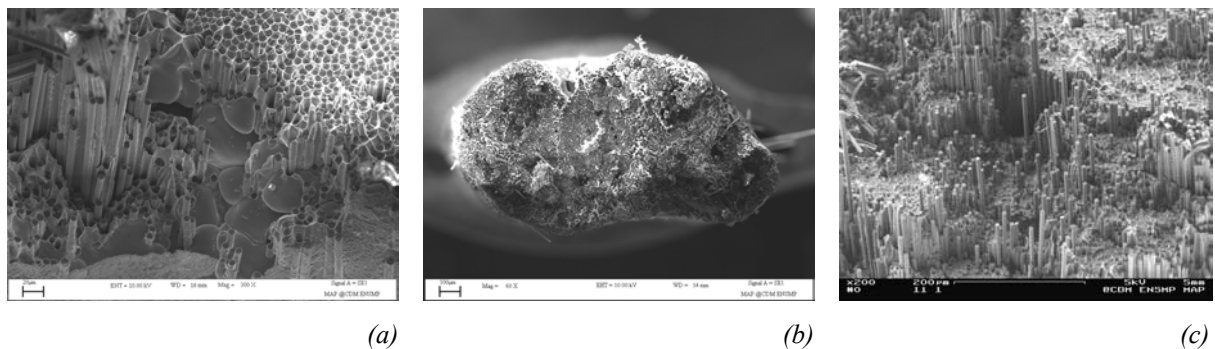


Figure V-29 : Faciès de rupture de fils composites élaborés à partir de fibres T700S à $v = 2$ m/min et à $T_{bain} = 710^\circ\text{C}$ (a), 730°C (b) et 750°C (c)

2.4. Discussion

Il paraît ici intéressant de discuter, au travers des propriétés en traction obtenues, des améliorations à apporter au procédé de façon à se rapprocher des exigences du cahier des charges.

Le procédé mis au point antérieurement par Pelletier [15] au laboratoire était discontinu et l'étape d'infiltration se faisait sous une légère surpression d'argon. Les mèches de carbone T300 de 3000 fibres (diamètre $7\ \mu\text{m}$) de Soficar-Toray, étaient revêtues de carbures de titane et la matrice était de l'aluminium A5. La **meilleure contrainte à la rupture** alors obtenue était de **351 MPa** pour une **fraction volumique de fibres de 30 %**, une température du bain de **769°C** et un temps de contact de **10 s**. En ce qui nous concerne, la mèche était constituée de 12000 fibres (diamètre $7\ \mu\text{m}$) et elles étaient du même type (carbone ex-PAN) mais plus résistantes et non revêtues. La matrice d'aluminium A7 était un peu plus pur et le procédé était continu et fonctionnait sous air à pression atmosphérique. Dans ces conditions et avec le même flux (K_2ZrF_6 pur), la meilleure contrainte à la rupture obtenue était de **517 MPa** pour une **fraction volumique de fibres de 39 %** avec une température du bain de **710°C** et un temps de contact de **9 s** ($v = 1$ m/min). **L'étude microstructurale de Pelletier indiquait** que le fil composite comportait **de la porosité et des intermétalliques dans la**

matrice, mais elle ne précisait **pas** s'il y avait **de la cryolithe solidifiée piégée dans la matrice ou autour du fil comme dans notre cas**. En supposant que la contribution de la matrice à la résistance du composite est négligeable, on peut estimer la contrainte à la rupture du composite de Pelletier à 456 MPa contre 517 MPa pour le notre à fraction volumique de fibres égale.

Au vu de ces résultats et après avoir corrigé la fraction volumique de fibres, le matériau élaboré par notre procédé a une meilleure contrainte à la rupture. La plus grande résistance de nos fibres n'est peut-être pas étrangère à ce résultat, de même que la plus faible température du bain pour un temps de séjour sensiblement égal. Toutefois, d'un point de vue microstructural, la qualité de notre fil composite semble plus mauvaise. **Globalement, le nouveau procédé d'élaboration des fils composites apporte une amélioration à celui utilisé par Pelletier.**

En terme de propriétés mécaniques du fil composite, les exigences du cahier des charges étaient une contrainte à la rupture supérieure ou égale à 1000 MPa avec une fraction volumique de fibres comprise entre 40 et 60 %, une masse volumique de 2,2 g/cm³ et un coefficient de dilatation thermique inférieur à 2.10⁻⁶ K⁻¹. Le meilleur fil composite produit avec le pilote possède les caractéristiques suivantes : une **contrainte à la rupture de 517 MPa** avec une **fraction volumique de fibres de 39 %**, une **masse volumique de 2,2 g/cm³** et un **coefficient de dilatation thermique de 8,85.10⁻⁶ K⁻¹ entre 50 et 100°C**. Si certaines conditions sont remplies, d'autres ne le sont pas, en particulier la résistance à la traction et le coefficient de dilatation thermique. Cela provient sans doute des différentes phases observées dans le composite (porosités, cryolithe solidifiée, intermétalliques) dont certaines sont inhérentes au procédé d'élaboration (intermétalliques Al₃Zr et Al₄C₃).

Les objectifs du projet COPREM ont en partie été fixés par comparaison avec les résultats de la littérature et en particulier par rapport aux propriétés des fils composites concurrents : les fils 3M (alumine/Al), qui sont déjà utilisés comme âme dans un conducteur électrique, et les fils de Northeastern University, à fibres Altex (base alumine) ou de carbone. C'est pourquoi, il semble intéressant de confronter nos résultats à ces derniers. Les **fils 3M à matrice d'aluminium pur et contenant 60 % en volume de fibre Nextel 610** ont une **contrainte à la rupture de 1600 MPa**, soit encore 1040 MPa pour 39 % en volume de fibres. Des observations au MEB ont mis en évidence une **section circulaire avec une bonne répartition des fibres**, mais aussi une **multifissuration des fibres** (cf. Chapitre I paragraphe 1.3.1.). Le procédé développé à **Northeastern University** permet de produire des fils composites à matrice d'**aluminium pur** avec plusieurs types de fibres. Le fil contenant **56 % en volume de fibres Nextel 610** a une contrainte à la rupture de **1280 MPa**, soit encore 891 MPa pour 39 % en volume de fibres, celui contenant **50 % en volume de fibres de carbone** Thornel P-25 a une contrainte à la rupture de **950 MPa**, soit encore 741 MPa pour 39 % en volume de fibres. L'étude de la microstructure montre une **section circulaire** et une **bonne**

répartition des fibres, mais également la présence de **porosité** et d'un **désalignement des fibres** (cf. Chapitre I paragraphe 1.3.2.).

A première vue, face à ces résultats, les propriétés mécaniques de nos fils semblent bien médiocres comparées au renfort alumine mais sont relativement honnêtes comparées au renfort carbone. Il faut cependant noter que **les procédés des concurrents sont pour ainsi dire « bien rodés »**. Ils font l'objet de constantes recherches et d'améliorations depuis plusieurs années. Ainsi, **ils possèdent tous un système de mise en forme** permettant d'obtenir des fils de section circulaire, avec une fraction volumique de fibres homogène et plus élevée. D'un point de vue microstructural, ces fils ne sont toutefois pas parfaits : pour l'un, certaines fibres sont multifissurées, pour l'autre, il possède une porosité résiduelle non négligeable et des fibres mal alignées. Contrairement à notre pilote en trois étapes (désensimage, traitement au flux et infiltration), les procédés concurrents se font en une seule et même étape (hors désensimage) : l'infiltration de la mèche de fibres par l'aluminium liquide étant facilitée soit par une agitation électromagnétique ou ultrasonore soit par une pression gazeuse. En s'affranchissant de l'étape de traitement au flux, ces procédés s'affranchissent des phases relatives à l'utilisation du flux, c'est-à-dire des produits de réaction flux/alumine ou flux/aluminium, comme : **les intermétalliques Al_3Zr , qui durcissent la matrice, ou la cryolithe solidifiée piégée dans le composite à caractère fragile. Ces phases inhérentes au traitement au flux, ajoutées à la porosité et au mauvais alignement des fibres, contribuent à l'abaissement de la contrainte à la rupture du fil composite.**

RESUME

Ce chapitre vise à la détermination des conditions optimales pour l'élaboration de fils composites. Dans ce but, l'influence de différents paramètres « procédé » et « matériau » a été étudiée au regard de la microstructure et de la résistance à la traction du fil composite élaboré. La matrice ayant été choisie définitivement dès le début du projet et le choix du flux ayant fait l'objet du Chapitre IV de ce manuscrit, les paramètres « matériau » se résument à ceux relatifs aux fibres. Il a été démontré que l'élaboration en continu, c'est-à-dire la réalisation successive des différentes étapes (désensimage, revêtement éventuel, traitement au flux, infiltration), permettait de limiter la manipulation de la mèche et d'obtenir un alignement correct des fibres dans le composite. De plus, la multifissuration des fibres, très souvent observée avec un procédé discontinu, est ainsi évitée. Travailler avec une bobine de fibres ensimées, i.e. une mèche plate, semble présenter un avantage quant à l'homogénéité du traitement au flux et donc à la qualité de l'infiltration. Ceci est lié à l'aspect lâche des fibres après désensimage. Il est d'ailleurs connu, pour des systèmes non mouillants, qu'il convient de séparer les fibres entre elles par l'ajout de particules de SiC pour améliorer l'infiltration d'une mèche de carbone par de l'aluminium. Toutefois, l'étape de désensimage des fibres étant la plus dégradante, mécaniquement parlant, une meilleure optimisation de cette étape doit être faite. L'emploi de fibres revêtues d'une fine couche de silice (500 nm maximum) tend à montrer que ce dépôt joue parfaitement son rôle protecteur vis-à-vis de la formation de produits de réaction Al_4C_3 . Une étude pourtant plus détaillée serait à entreprendre, par exemple en faisant varier l'épaisseur et en résolvant les problèmes d'homogénéité de ce dépôt. Les paramètres « procédé » inhérents à l'étape d'infiltration de la mèche sont la vitesse de défilement et la température du bain d'aluminium liquide. A température fixée, une augmentation de la vitesse entraîne une diminution de la contrainte à la rupture, alors que la formation de carbures Al_4C_3 est inhibée. Cet abattement mécanique doit être attribué à l'augmentation de la quantité de cryolithe solidifiée au sein du composite par une augmentation de la tension de la mèche de fibres. A vitesse fixée, la contrainte à la rupture diminue quand la température augmente, c'est à dire vraisemblablement quand la quantité de carbures Al_4C_3 s'accroît à l'interface fibres/matrice. Nous avons également noté que la quantité de cryolithe diminuait avec une augmentation de la température du bain grâce, certainement, à la plus faible viscosité de l'aluminium liquide. L'ensemble de ces observations orienteraient le choix, pour les futures élaborations, vers une vitesse de défilement faible et une température du bain optimale, ni trop basse, ni trop haute.

A cet effet, le fil composite élaboré à 710°C et 1 m/min présente la meilleure microstructure des composites élaborés. La fraction volumique de fibres reste encore inhomogène en l'absence de mise en forme après infiltration : elle est plus élevée à cœur qu'à la ceinture extérieure du composite. Les fibres y ont tendance à se regrouper en amas, caractéristiques de zones à faible porosité. Le cœur du composite est donc le plus souvent mal infiltré. Outre les fibres et la matrice, nous observons la présence d'intermétalliques Al_3Zr et de cryolithe solidifiée. Les intermétalliques Al_3Zr se situent dans la matrice, aux joints de grains, au bord de la porosité et majoritairement autour des fibres. Certains de ces intermétalliques Al_3Zr s'accrochent d'ailleurs aux fibres, dont un des effets est de « blesser » les fibres lors de leur chargement. La cryolithe solidifiée semble piégée dans la

porosité lors de la solidification et peut également être observée en une fine couche à la surface libre du fil composite. A l'interface, se trouvent les carbures Al_4C_3 avec quelques intermétalliques Al_3Zr et une phase amorphe riche en potassium et zirconium. De plus, il est noté une diffusion du potassium dans la fibre à l'origine très vraisemblablement de composés d'intercalation entre les plans graphitiques. Les propriétés physiques de ce fil composite sont les suivantes : une fraction volumique de fibres de 39 % avec une porosité totale de l'ordre de 5 %, une masse volumique de $2,2 \text{ g/cm}^3$, un coefficient de dilatation thermique de $8,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 50°C et 100°C et un module de Young de $81,8 \text{ GPa}$. Une propriété physique fort intéressante à tester pour l'application de notre fil composite aurait été la conductivité électrique. Mais compte tenu de la microstructure imparfaite de celui-ci, nous avons jugé inopportun de faire ce type d'essai à ce stade de l'étude. En terme de résistance à la traction, la contrainte maximale à la rupture de ce fil peut atteindre 517 MPa (soit 75 % de la loi des mélanges en considérant la perte totale de propriétés des fibres associée au désensimage et à l'infiltration) avec un allongement à la rupture de 0,42 %. Cette faible valeur de la contrainte à la rupture peut s'expliquer par la qualité de l'infiltration, puisque le faciès de rupture indique à la fois des zones planes sans « pull-out » (i.e. présence de phases fragiles formées par les carbures Al_4C_3 , les intermétalliques Al_3Zr et la cryolithe solide) et des zones à fort « pull-out » (i.e. interface faible). De plus, il est constaté une perte de propriétés des fibres de 38 % après désensimage à laquelle s'ajoute un abattement de 20 % après infiltration, soit une perte de 58 % par rapport aux propriétés des fibres ensimées. S'il semble difficile de s'affranchir de la perte de propriétés des fibres au niveau de l'infiltration (tout au plus on peut la limiter en optimisant la température du bain et la vitesse de défilement), une amélioration certaine peut être apportée au niveau du désensimage en le réalisant sous atmosphère inerte (argon ou azote) ; la loi des mélanges conduirait alors à une contrainte à la rupture estimée à 1110 MPa .

La contrainte à la rupture de 517 MPa obtenue à partir de nos fils est deux fois plus faible que la valeur imposée par le cahier des charges (1000 MPa) et qui est déduite des propriétés des fils composites concurrents. La différence de propriétés entre nos fils et ceux des concurrents provient du procédé d'élaboration. En effet, les autres procédés n'utilisent pas le traitement au flux pour promouvoir l'infiltration de la mèche, mais utilisent un moyen mécanique tel que les ultrasons, une pression gazeuse ou des forces électromagnétiques. Les concurrents s'affranchissent donc des phases étrangères telles que la cryolithe solidifiée ou les intermétalliques Al_3Zr . De plus, ils possèdent un système de mise en forme du fil, qui permet l'obtention d'une section circulaire et d'une fraction volumique de fibres homogène au sein du fil composite. Cependant, tous ces procédés sont moins économiques que le notre. Et enfin, il faut ajouter leur plus grande expérience dans l'infiltration de mèches de fibres en continu, puisque les procédés concurrents font l'objet de recherches soutenues depuis bien plus longtemps que nous et, de ce fait, ont une forte avance sur nous.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.Mortensen, « *Interfacial phenomena in the solidification processing of metal matrix composites* », Mat. Sc. and Eng., vol.A135, pp.1-11, (1991)
- [2] J.Olusegun, Jijin Yang, « *Porosity nucleation in metal matrix composite* », Metal. and Mat. Trans. A, vol.31A, pp.2069-2074, (2000)
- [3] M.N.Gungor, J.A.Cornie, M.C.Flemings, « *Solidification processing of an aluminium/alumina composite* », Conference Cast Reinforced Metal Composites, Chicago-USA, 24-30 Septembre, Ed. ASTM International, pp.39-45, (1988)
- [4] M.Lancin, C.Marhic, « *TEM study of carbon fiber reinforced aluminium matrix composites : influence of brittle phases and interface on mechanical properties* », J. of the European Ceram. Soc., vol.20, pp.1493-1503, (2000)
- [5] P.L.Walker, P.A.Thrower, « *Chemistry and physics of carbon* », Ed. Marcel Dekker Inc. (1973)
- [6] P.Bernier, S.Lefrant, « *Le carbone dans tout ses états* », Gordon and Breach Science Publishers, (1997)
- [7] X.Chen, G.Zhen, Z.Shen, « *A TEM study of the interfaces and matrices of SiC-coated carbon fibre/aluminium composites made by the K_2ZrF_6 process* », J. Mat. Sc., vol.31, pp.42978-4302, (1996)
- [8] F.Boland, « *Maîtrise des réactions interfaciales au cours de l'élaboration par forgeage liquide de composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres métalliques à base Fe et à base Ni* », thèse de l'Université Catholique de Louvain, (1996)
- [9] C.Salmon, « *Influence of processing conditions on the properties of aluminium matrix composites reinforced with metallic fibres* », thèse de l'Université Catholique de Louvain, (2000)
- [10] F.Delannay, « *Chap.13 : Thermal stresses and thermal expansion in MMCs* », dans « *Comprehensive Composite Materials, Vol.3 : Metal Matrix Composites* », Ed.-in-chief : A.Kelly, C.Zweben, pp. 717-739, (2000)
- [11] T.W.Clyne, P.J.Withers, « *Thermal effects and high temperature behaviour* », dans « *An introduction to Metal Matrix Composites* », Cambridge Solid State Science Series, pp. 120-123, (1993)
- [12] H.M.Cheng, S.Akiyama, A.Kitahara, K.Kobayashi, B.L.Zhou, « *The tensile strength and fibre degradation of carbon fibre reinforced aluminium composites* », Scripta Metal. And Mat., vol.25, pp.1951-1956, (1991)
- [13] S.Schamm, « *Sur l'élaboration des composites SiC/Al par le procédé au K_2ZrF_6 - Bases physico-chimiques et incidence sur la résistance des fibres* », thèse de l'Université de Boreaux I, n° 302, (1989)
- [14] B.Roebuck, T.A.E.Gorley, L.N.McCartney, « *Mechanical property test procedures for metal matrix composites* », Mat. Sc. and Tech., vol.5, pp.105-117, (1989)
- [15] S.Pelletier, « *Elaboration et caractérisation de composites C-Al : infiltration de mèches de fibres traitées* », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (1994)

- [16] N.Bhillig, « *Effect of fiber misalignment on the fracture behaviour of fiber-reinforced composites* », J. Mat. Sc., vol.29, pp.419-423, (1994)
- [17] X.B.Zhou, J.Th.M.De Hosson, « *Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates* », Acta Mater., vol.44, n02. pp.421-426, (1996)
- [18] M.Yan, Z.Fan, « *Review : durability of materials in molten aluminium alloys* », J. Mat. Sc, vol.36. pp.285-295, (2001)
- [19] E.Pippel, J.Woltersdorf, M.Doktor, J.Blucher, H.P.Degisher, « *Interlayer structure of carbon fibre reinforced aluminium wire* », J. Mat. Sc., vol.35, pp.2279-2289, (2000)

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est double. D'une part, étant inscrite dans un projet européen, cette étude se doit de remplir un cahier des charges élaboré par les différents partenaires au regard des matériaux constitutifs du futur composite, du procédé d'élaboration, des propriétés in fine du fil composite, mais aussi de son coût. D'autre part, cette étude doit permettre au laboratoire de parfaire sa connaissance d'un tel matériau et d'améliorer le procédé d'élaboration existant.

Le premier chapitre, qui présente une **synthèse bibliographique** des différents aspects de l'étude, montre que les fils composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres longues, d'alumine, de carbure de silicium ou de carbone, sont de bons candidats pour une application dans les conducteurs électriques, en particulier en tant que renfort dans un nouveau concept de câble aérien à haute tension. Les procédés d'élaboration en phase liquide sont ceux qui donnent les meilleurs résultats, mais il n'en demeure pas moins que pour les systèmes fibres/aluminium revus dans la littérature les propriétés sont disparates. Outre la pellicule d'alumine sur le bain d'aluminium liquide exposé à l'air, le système C/Al pose deux problèmes importants : le non-mouillage spontané des fibres par l'aluminium liquide à des températures inférieures à 900°C et la formation de carbures d'aluminium à l'interface renfort/matrice dès 500°C, pour des temps de contact relativement longs (de l'ordre de l'heure). Bien souvent, la formation de ces carbures, accélérée par une augmentation de la température du bain et un accroissement du temps de contact fibres/métal liquide, se fait au détriment des propriétés du composite. Dans cette étude, nous avons choisi d'activer chimiquement le mouillage des fibres par l'aluminium liquide en revêtant la mèche de fibres avec un flux constitué d'un élément métallique (Zr) très réactif vis-à-vis de l'aluminium. Cela nous permet d'infiltrer sous pression atmosphérique et sous air, contrairement à certains auteurs qui infiltrent sous une pression gazeuse et sous atmosphère contrôlée.

Le **choix des matériaux** constitutifs du futur composite s'est fait en accord avec les différents partenaires du projet. Ainsi, les *fibres de carbone* choisies sont des T700S commercialisées en mèche de 12000 fibres de 7 µm de diamètre avec environ 1 % en masse d'ensimage. Il s'agit de fibres ex-PAN HS à bas prix, dotées de bonnes propriétés en traction ($\sigma_r = 4059$ MPa) mais d'un faible module de Young ($E_f = 230$ GPa). Par ailleurs, ces fibres ex-PAN HS sont plus réactives que les fibres ex-PAN HM, lesquelles présentent moins de sites actifs en surface de la fibre. La matrice est un *aluminium de pureté industrielle* (99,7 % en masse) et l'agent activateur du mouillage est un *sel fluoré de potassium et de zirconium*. Le **procédé d'élaboration** développé est continu et comporte *trois*

étapes : le désensimage (élimination de la couche protectrice d'époxy commerciale), *le traitement au flux* (dépôt du sel fluoré sur la mèche) et *l'infiltration* (imprégnation de la mèche de fibres par l'aluminium liquide). A ce stade de l'étude, plusieurs objectifs sont déjà atteints. En effet, le procédé en continu, sous air et sous pression atmosphérique, permet la réalisation de plusieurs centaines de mètres de fil composite à bas prix et est aisément industrialisable. De plus, il apporte des améliorations certaines au procédé développé précédemment au laboratoire, par l'emploi de fibres plus performantes, la prise en compte de la continuité des différentes étapes de l'élaboration et leur fonctionnement sous air.

Notre choix a été de considérer séparément chacune des étapes du procédé dans le but d'optimiser les paramètres de chacune. L'optimisation globale du procédé d'élaboration équivaut alors à un compromis entre les conditions optimales de chacune des trois étapes.

Les phénomènes liés au **désensimage des fibres sous air** ont été mis en évidence par des analyses thermiques différentielles sous différentes atmosphères (air sec et argon) et à plusieurs vitesses de chauffe, mais également par couplage de l'analyseur thermique avec un spectromètre de masse. Deux étapes ont alors été observées : le désensimage à proprement parlé (correspondant à une perte en masse de 0,62 %) suivi de la dégradation des fibres de carbone et ce, pour des vitesses de chauffe variant de 1 à 80°C/min. Notre but étant d'optimiser les paramètres de cette étape, à savoir *la température du four de désensimage* et *la vitesse de défilement de la mèche* de fibres, nous avons développé un modèle cinétique de désensimage à partir des résultats d'ATG réalisées en « statique » à vitesse de chauffe ou à température contrôlée. Pour cela, il nous a fallu déterminer :

- l'énergie d'activation du phénomène de désensimage et notamment choisir entre celle obtenue en anisotherme ($E_a = 54$ kJ/mol) et en isotherme ($E_a = 100$ kJ/mol),
- une fonction $f(\alpha)$ du taux de conversion de l'ensimage, qui détermine le type de mécanisme à l'origine du désensimage,
- et la constante pré-exponentielle $A(\lambda)$ de la loi d'Arrhénius, laquelle se trouve être dépendante de la vitesse de chauffe λ .

Grâce à ce modèle et à la détermination d'une vitesse de chauffe et d'une température des fibres à partir d'un profil thermique connu des mèches, on est en mesure de prédire le taux de conversion de l'ensimage à tout instant sur le pilote. Les essais de désensimage sur le pilote nous ont permis d'entrevoir les limites de validité de ce modèle relatives à l'étroit domaine de vitesses de chauffe étudié (entre 1 et 100°C/min). Aussi, il faudra faire dans le futur un effort pour déterminer $A(\lambda)$ dans un plus large domaine de vitesses de chauffe (jusqu'à 5000°C/min), compatible avec le désensimage « dynamique » des fibres sur le pilote. En attendant, nous avons déterminé les meilleures températures de désensimage ($T_{\text{four}} = 650$ et 690°C) pour respectivement une vitesse de défilement de 1,5 m/min et 3 m/min. Ces conditions de désensimage sous air, les moins dégradantes, conduisent à un taux de

dégradation mécanique des fibres de plus de 30 %. L'industrialisation du procédé demandant des vitesses de défilement très rapides et, de ce fait, des températures plus importantes pour une longueur des fours inchangée, le risque de dégradation des fibres est alors augmenté. Un désensimage sous air n'apparaît donc pas être la meilleure solution pour cette première étape. Une étude préliminaire, menée par un des partenaires du projet, montre qu'un désensimage sous un plasma d'azote donne de bien meilleurs résultats. Qui plus est, par des essais d'ATG sous argon, nous avons mis en évidence l'absence de perte de masse dans le domaine de température identifié pour la dégradation des fibres sous air. Il faudra toutefois s'assurer qu'après une pyrolyse sous atmosphère contrôlée, l'abattement des propriétés mécaniques des fibres est bien inférieur à 30 %.

L'étude du **traitement au flux et de ses conséquences sur le mouillage** s'est faite en s'intéressant, d'une part, au « vieillissement » de la solution aqueuse de sels fluorés et aux cristaux de flux déposés sur la mèche et, d'autre part, à la réactivité des différentes compositions de flux étudiées vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium. A ce stade de l'étude, nous avons montré pour un flux donné que la *composition des cristaux déposés sur la mèche* ne pouvait varier en cours d'utilisation et après un cycle de refroidissement et réchauffage. Cela suggère que l'évaporation continue de l'eau, les prélèvements successifs et la *taille des cristaux mis en solution* n'ont pas d'effet sur la composition des cristaux déposés, dans la mesure où l'on attend suffisamment longtemps pour que la solution soit saturée. Mais cela ne veut pas dire qu'à l'issue du séchage sous air de la mèche traitée au flux, à relativement haute température, il n'y ait pas un changement de composition par la formation d'oxyfluorures de zirconium aux dépens de l'hexafluorure de zirconate de potassium. Cela reste à vérifier.

Selon *l'état physique du flux* (neuf, « usagé » ou « usagé »-broyé), la solution aqueuse présente une quantité variable de petits cristaux en suspension. Ces petits cristaux apparaissent plus nombreux en partant d'un flux neuf. Ils peuvent, a priori, pénétrer plus facilement dans la mèche, encore faut-il que cette dernière soit suffisamment lâche, ce qui nécessite une tension sur la mèche moins forte. Quoi qu'il en soit, pour la gamme de vitesses de défilement étudiée, il s'avère que la taille des cristaux en solution ne joue pas un rôle significatif sur le mouillage et donc, de ce fait, sur la qualité de l'infiltration. Qui plus est, quel que soit *l'état physique* du flux ou sa composition, des fleurs de sels cristallisent en quantité équivalente à la surface de la solution et sont entraînées par la mèche à la sortie de la solution. Aussi, la *masse surfacique* (quantité de flux déposé en surface et au cœur de la mèche), comme le *taux de recouvrement* (quantité de cristaux déposés à la surface de la mèche), ne semblent pas être affectés par l'état physique du flux bien que la régularité, la densité et l'homogénéité du dépôt à la surface de la mèche se trouvent améliorées avec un flux neuf. En revanche, *la vitesse de défilement* joue de manière drastique sur la *masse surfacique* et le taux de recouvrement. En effet, plus la vitesse de défilement sera faible, plus la surface et le cœur de la mèche seront mieux traités, avec cependant une plus grande quantité de cristaux déposés en surface qu'à cœur quelle que soit la vitesse

de défilement. Par ailleurs, le dépôt à la surface de la mèche est régulier sur de grandes longueurs et ce pour toutes les vitesses. En définitive, il sera préférable, pour le traitement au flux, de travailler à des faibles vitesses de défilement en partant d'un flux neuf.

La taux de recouvrement, de par sa densité, sa régularité et son homogénéité, apparaît incontestablement comme le paramètre essentiel du processus d'infiltration et est le garant d'une bonne infiltration. Le processus d'infiltration se déroule en deux étapes. **La première étape** consiste en une réaction surfacique flux/alumine (le flux étant en excès par rapport à l'alumine), suivie de l'infiltration de la ceinture extérieure de la mèche par la réaction exothermique flux/aluminium. On comprend alors pourquoi le taux de recouvrement est le facteur déterminant puisqu'il permet la dissolution de la pellicule d'alumine du bain en favorisant une grande surface de réaction flux/alumine et permet l'infiltration de la ceinture extérieure de la mèche. A ce stade, il est avantageux pour le flux d'être complètement liquide à la température du bain, de façon à bien s'étaler sur la pellicule d'alumine et provoquer la plus grande réaction exothermique. Le piégeage de cryolithe liquide est incontournable du fait que l'aluminium ceinture la mèche. Aussi, la cryolithe doit pouvoir facilement remonter à la surface du bain. Ce sont les ATD sur les bicouches qui rendent le mieux compte de cette première étape dans des conditions proches du pilote. **La deuxième étape** du processus d'infiltration est l'imprégnation d'aluminium liquide au cœur de la mèche. Dans cette seconde étape, c'est essentiellement l'air piégé par la mèche au moment de son immersion dans le bain, qui va réagir avec l'aluminium en élevant suffisamment la température localement pour poursuivre l'infiltration. La faible quantité de flux déposé à l'intérieur de la mèche sert alors en grande partie à dissocier l'alumine formée, dans la mesure où la cryolithe perméable à l'oxygène ne se répartie pas correctement sur le front d'infiltration. Pour cette seconde étape, c'est *la quantité de flux* et d'air à *l'intérieur de la mèche* qui joue un rôle essentiel. Cette quantité de flux demande à être mieux optimisée : suffisante pour dissoudre l'alumine formée par la réaction de l'oxygène de l'air piégé au contact du front d'infiltration, mais pas trop importante pour limiter la formation de cryolithe et d'intermétalliques Al_3Zr . Ce sont les ATD à vitesse de chauffe élevée sur les mélanges homogènes de poudres qui rendent le mieux compte de cette deuxième étape. Aussi, d'un point de vue apport calorifique, c'est la réaction flux/aluminium qui contribue dans un premier temps à l'élévation locale de température à l'interface renfort/front d'infiltration et donc à l'amélioration du mouillage. Alors que dans un second temps, c'est la réaction oxygène de l'air/aluminium qui permet d'élever la température et d'assurer la complète infiltration de la mèche. Les ATD menées dans des conditions proches du pilote indiquent un effet de la mise en solution du flux. A composition égale, un flux neuf est plus exothermique qu'un flux issu de l'évaporation d'une solution aqueuse. Nous avons également mis en évidence que la *proportion de flux* et l'*atmosphère* (présence d'oxygène) étaient des paramètres importants pour le schéma réactionnel et le processus d'infiltration puisqu'ils ont tous deux une forte influence sur l'apport calorifique. Notamment, le fait d'infiltrer sous air plutôt que sous atmosphère protectrice

(argon ou vide) permet une complète infiltration d'une mèche de 12000 fibres de 7 μm de diamètre (soit un fil composite d'environ 1,2 mm de diamètre) avec 10 à 100 fois moins de flux. La mauvaise qualité d'infiltration avec le K_3ZrF_7 doit être mise à l'actif d'une température de solidus trop élevée par rapport à la température du bain, l'obligeant à réagir avec l'aluminium liquide alors qu'il est à l'état solide. La grande quantité de flux à la surface de la mèche entraîne une infiltration plus progressive, ce qui demande alors des temps de contact plus importants.

Finalement, le K_2ZrF_6 pur est sans contexte le meilleur flux, parmi ceux du système KF-ZrF_4 , puisqu'il présente la plus grande réaction exothermique à des températures plus basses vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium solide. D'autre part, vis-à-vis de l'aluminium liquide, il apporte plus de calories à la température du bain d'aluminium (710°C) que les autres compositions étudiées (K_3 pur et mélange $\text{K}_2 + \text{K}_3$). Cela est d'ailleurs confirmé par des essais d'infiltration sur le pilote. Enfin, c'est le flux qui procure le moins de résidu solide de K_3ZrF_7 à la température du bain comparé au K_3ZrF_7 pur qui présente une fusion congruente aux alentours de 900°C et dont la réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium semble plus problématique.

Enfin, **les propriétés des fils composites** ont été étudiées. Comme le suggère l'optimisation des étapes de désensimage et de traitement au flux fixant la vitesse de défilement à 1 m/min, le fil élaboré avec une température de 710°C présente les meilleures propriétés en terme de microstructure et de résistance à la traction. D'un *point de vue microstructural* et en l'absence de mise en forme du fil à l'issue de son infiltration, la fraction volumique de fibres reste faible (~ 39 %) et inhomogène. On distingue une ceinture extérieure bien infiltrée à faible fraction volumique de fibres et un cœur moins bien infiltré à fraction volumique de fibres plus élevée. Cela confirme le schéma réactionnel détaillé au paragraphe précédent. A part les fibres, la matrice et la porosité fermée, les phases en présence sont constituées par les produits de réactions flux/aluminium ou renfort/aluminium, à savoir : les intermétalliques Al_3Zr , la cryolithe solidifiée et les carbures Al_4C_3 . La meilleure *contrainte à la rupture en traction* atteint 517 MPa (soit 75 % de la contrainte théorique en considérant la perte de propriétés mécaniques des fibres associée au désensimage et à l'infiltration). Cette faible valeur peut s'expliquer, d'une part, par la microstructure imparfaite du composite et, d'autre part, par la perte de propriétés des fibres (38 % après désensimage et 58 % après l'ensemble des étapes du procédé). Il a également été montré qu'en s'affranchissant uniquement des pertes de propriétés dues au désensimage (étape la plus dégradante), le fil composite pouvait atteindre une contrainte théorique de 1110 MPa. Au vu de la microstructure, non encore optimisée, de notre fil composite, les essais de corrosion sont difficilement comparables à ceux menés sur des fils de la concurrence beaucoup mieux infiltrés. C'est d'ailleurs pour cette raison que des essais de conductivité électrique n'ont pas été entrepris. Un effort doit être fait pour accroître la fraction volumique de fibres et le module d'élasticité du composite par l'emploi de fibres haut-module.

L'étude de l'influence des paramètres « matériau » et « procédé » sur la résistance du fil composite démontre que nous ne pouvons tirer que des tendances, à cause, une fois encore, de la qualité médiocre de l'infiltration de notre fil composite. Toutefois, la continuité du procédé permet un meilleur alignement des fibres et évite leur multifissuration et, de ce fait, garantit une meilleure résistance mécanique de la mèche et donc du composite. Un aspect lâche de la mèche, obtenu par l'emploi d'une faible vitesse de défilement et des fibres ensimées, conduit à un meilleur traitement au flux et donc à une meilleure infiltration. Ajoutons que le dépôt de silice étudié par nos partenaires semble jouer son rôle protecteur vis-à-vis de la formation de produits de réaction Al_4C_3 . En ce qui concerne le *flux*, la non influence du taux d'hygrométrie de l'atmosphère ambiant et de l'état physique (neuf ou usagé) a été confirmée par les essais sur pilote et l'évaluation des propriétés en traction. Les paramètres « procédé » inhérents à l'étape d'infiltration se résument à la vitesse de défilement et à la température du bain d'aluminium liquide. Une augmentation de la *vitesse de défilement* induit une tension plus importante sur la mèche. Ainsi, une plus grande quantité de cryolithe est piégée au sein du fil composite, qui voit sa résistance en traction diminuer alors que la formation de carbures Al_4C_3 est inhibée. Une diminution de la contrainte à la rupture en traction du fil composite est également observée quand la *température du bain* augmente, ce qui pourrait être attribué à une augmentation de la quantité de carbures Al_4C_3 à l'interface fibres/matrice. Tout comme les optimisations des étapes de désensimage et de traitement au flux, ces observations relatives à l'étape d'infiltration orientent le choix vers une faible vitesse de défilement et une température de bain optimisée, ni trop haute (formation de carbures), ni trop basse (piégeage de cryolithe liquide au cœur du fil).

PERSPECTIVES

La résistance en traction maximale que nous avons obtenue (517 MPa) est encore faible comparée à la valeur imposée par le cahier des charges (1000 MPa) et aux valeurs des fils composites concurrents. Cette différence provient du procédé d'élaboration et notamment de notre choix de promouvoir chimiquement le mouillage, alors que les procédés concurrents utilisent des moyens mécaniques (ultrasons, pression gazeuse, forces électromagnétiques). Notre procédé reste pourtant intéressant à plus d'un titre, puisque les propriétés en traction de nos fils ne sont pas loin de valoir celles des fils composites carbone/aluminium concurrents (Thornel-P25/aluminium pur) estimées à 741 MPa pour une fraction volumique de fibres équivalente. Au stade actuel de cette étude, nous sommes parvenus à mettre en évidence des améliorations à apporter aussi bien au niveau des matériaux constitutifs du composite que du procédé d'élaboration, ce qui a d'ailleurs conduit à

l'élaboration d'un projet COPREM 2 conçu avec une orientation plus industrielle et qui regroupe tous les métiers dans le partenariat du fabricant de fibres au fournisseur de réseaux de distribution électrique.

Lors de l'étape de désensimage, les fibres étant fortement dégradées (abattement de plus de 30 % de la résistance à la traction), deux solutions peuvent être envisagées : l'utilisation d'un balayage d'argon en légère surpression dans le four de désensimage ou un partenariat avec le fabricant de fibres, qui refuse de vendre des fibres non ensimées pour des raisons de sécurité (formation de whiskers lors des manipulations). Une telle collaboration, si elle se faisait, devrait alors permettre de rendre le procédé complètement continu : production de la mèche de fibres non ensimées directement suivie par le traitement au flux et par l'infiltration. Un tel procédé faciliterait de plus l'étalement de la mèche pour le traitement au flux. Rappelons à cet effet que certains auteurs préconisent la séparation des fibres avec un ajout de particules de SiC.

Si l'étape de traitement au flux peut être améliorée par l'emploi d'une faible tension de mèche (vitesse de défilement faible), nous ne devons pas, non plus, négliger l'étape du séchage qui jusqu'à maintenant n'a pas fait l'objet d'une étude très poussée. En effet, l'eau résiduelle, par sa transformation en vapeur lors de l'immersion de la mèche dans le bain d'aluminium, peut induire des porosités. Aussi, un balayage forcé d'argon pourrait également être envisagé dans le four de séchage, ce qui permettrait d'élever sa température et ainsi garantir un séchage parfait de la mèche tout en conservant les propriétés mécaniques des fibres. Mais il ne faudrait pas non plus engendrer la formation d'oxyfluorures tels que KZrOF_3 et $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{O}_2)_2$, qui peuvent ensuite avoir une incidence sur la réactivité vis-à-vis de l'alumine et de l'aluminium.

Les essais d'infiltration sur le pilote montrent que le cœur du composite est le plus souvent mal infiltré avec une fraction volumique de fibres plus importante que dans la ceinture extérieure. Des mèches avec moins de fibres devraient permettre d'accroître la qualité de l'infiltration. Une fois de plus, un travail en étroite collaboration avec le fabricant de fibres est nécessaire puisque tous les types de fibres ne sont pas commercialisés dans toutes les gammes de tailles de mèches (de 6000 à 36000 filaments par mèche selon le type de fibres). Ayant constaté que certains produits de la réaction flux/aluminium liquide, tels que la cryolithe solidifiée (KAlF_4 et K_3AlF_6) et les intermétalliques Al_3Zr , abaissaient les propriétés mécaniques du fil composite, il faut pouvoir en limiter la présence. Aussi, la première idée serait de ne plus traiter la mèche de fibres au flux, mais de former un liquide cryolithique à la surface du bain d'aluminium moins perméable à l'oxygène que celui issu du K_2ZrF_6 et de promouvoir l'infiltration de la mèche par une sonotrode. Dans ce cas, même si une partie de ce liquide cryolithique peut être entraîné par la mèche, la proportion d'intermétalliques ou de cryolithe solidifiée dans le fil composite devrait être moindre. Une meilleure résistance en traction et une meilleure conductivité électrique du fil peuvent alors être attendues. Mais cela demande de réfléchir à la composition d'un autre flux de plus faible perméabilité à l'oxygène, avec une solubilité améliorée vis-à-vis des oxydes

(Al_2O_3) et de l'oxygène de l'air, une stabilité thermique compatible avec les températures de bain et, enfin, une viscosité adéquate. Aussi, des mélanges de plusieurs types de flux (borates, fluorures, fluoroborates, ...) pourront être envisagés. La seconde idée serait de saupoudrer du flux K_2ZrF_6 au dessus du bain au point d'immersion de la mèche non traitée. Enfin, il serait intéressant de regarder les propriétés mécaniques d'un fil composite élaboré à haute température ($> 900^\circ\text{C}$) et à grande vitesse, de façon à former, volontairement mais de manière contrôlée, des intermétalliques Al_4C_3 et donc à favoriser le mouillage. Mais cela nécessite de nouveau de protéger la surface du bain par un flux à haut point d'évaporation.

Une des grandes différences entre notre procédé et ceux des concurrents, est l'absence de mise en forme qui permettrait de rendre circulaire le fil, d'accroître la fraction volumique de fibres et de mieux répartir les fibres dans la matrice. Pour cela, il nous faut dès à présent augmenter la surface du bain d'aluminium liquide afin d'y installer un système de mise en forme. Nos études préliminaires montrent, à cet effet, qu'il serait préférable de choisir un système immergé, plutôt qu'un système placé à l'extérieur du bain, afin d'éliminer plus facilement certains défauts inhérents au procédé actuel, comme la porosité ou la cryolithe solidifiée. En effet, ce système de mise en forme pourrait alors agir comme un procédé de « squeeze-casting » et donc aider à l'expulsion hors de la mèche de la cryolithe liquide et des gaz résiduels.

Une certaine quantité de fibres pouvant également se dégrader par frottement sur les différentes poulies du procédé, des poulies en graphite pourraient alors remplacer avantageusement celles en Dural. Mieux encore, le nombre de poulies pourrait être diminué en optimisant l'enchaînement des différentes étapes nous amenant à concevoir une infiltration horizontale. Par ailleurs, par une meilleure conception des poulies (notamment un plus grand rayon de courbure), l'endommagement de la mèche comme du fil pourrait se voir limité. Enfin, si on désire poursuivre dans l'activation chimique du mouillage, une amélioration de la qualité de l'infiltration passe par une optimisation du flux. On sait déjà qu'il est préférable que sa température de fusion soit congruente et inférieure à celle du bain liquide et qu'il ne se volatilise pas trop. Toutefois, l'aluminium liquide doit pouvoir chasser le flux ou la cryolithe liquide en conservant une attraction capillaire plus importante. Sa cryolithe formée doit également pouvoir dissoudre une grande quantité d'alumine et prévenir la formation d'une oxydation supplémentaire. Plusieurs fluorures peuvent être regardés pour leur réaction exothermique avec l'aluminium liquide. Notamment, on recherchera le flux qui dégage le plus de calories au contact de l'aluminium liquide parmi les composés fluorés suivants : K_2TiF_6 , K_2HfF_6 , K_3SiF_7 , K_2NiF_4 , KNiF_3 , en présence ou non de KBF_4 . Dans la mesure du possible le flux choisi ne doit pas former de composés avec l'eau (sels anhydres et non hygroscopiques).

Annexes

<i>Annexe 1 : Analyse Thermo-Gravimétrique</i>	<i>2</i>
<i>Annexe 2 : Couplage thermobalance / spectromètre de masse</i>	<i>4</i>
<i>Annexe 3 : Analyse Thermique Différentielle</i>	<i>7</i>
<i>Annexe 4 : Analyse quantitative en diffraction RX</i>	<i>8</i>
<i>Annexe 5 : Méthodes de calcul de E_a à partir d'ATG anisothermes</i>	<i>11</i>
<i>Annexe 6 : Modèles cinétiques utilisés pour la méthode IKP</i>	<i>15</i>
<i>Annexe 7 : Equivalence temps / température</i>	<i>16</i>
<i>Annexe 8 : Calcul de la fonction $f(\alpha)$ par la méthode de Rose & al.</i>	<i>21</i>
<i>Annexe 9 : Calcul de la fonction $f(\alpha)$ par la méthode isotherme.....</i>	<i>23</i>
<i>Annexe 10 : ATG et profils thermiques des fibres désensimées à 690, 720 et 760°C</i>	<i>26</i>
<i>Annexe 11 : ATD sur les mélanges homogènes de poudres non compactées C₉₅/aluminium à 20 et 80 % en masse flux</i>	<i>29</i>
<i>Annexe 12 : ATD complémentaires sur les flux seuls.....</i>	<i>30</i>
<i>Annexe 13 : ATD complémentaires sur les mélanges homogènes de poudres flux/ 10 % masse alumine</i>	<i>33</i>
<i>Annexe 14 : Variation de masse lors des ATD sur les mélanges homogènes de poudres flux/35 % masse aluminium</i>	<i>36</i>
<i>Annexe 15 : ATD complémentaires à 10°C/min sur les mélanges homogènes de poudres flux/35 % masse aluminium compactés ou non.....</i>	<i>37</i>
<i>Annexe 16 : ATD complémentaires à 100°C/min sur les mélanges homogènes de poudres non compactées flux/35 % masse aluminium</i>	<i>41</i>
<i>Annexe 17 : ATD complémentaires à 100°C/min sur les bicouches flux/aluminium.....</i>	<i>45</i>
<i>Annexe 18 : Méthode des trois pesées, dilatométrie, « Grindo Sonic »</i>	<i>47</i>
<i>Annexe 19 : Section des fils composites.....</i>	<i>50</i>
<i>Annexe 20 : Résistance à la rupture des fibres extraites de la matrice</i>	<i>51</i>
<i>Annexe 21 : Essais de traction complémentaires sur fils composites</i>	<i>52</i>

ANNEXE 1 : ANALYSE THERMO-GRAVIMETRIQUE

La thermo-gravimétrie mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareillage est constitué d'une thermobalance (ensemble microbalance et four), d'un programmeur et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

Sur le schéma de la thermobalance (*cf. Figure I-1*), on observe que d'un côté du fléau (1) l'échantillon est suspendu au crochet (13), de l'autre un contrepoids équilibre la balance. Le fléau est asservi à position constante par le procédé suivant : un volet optique à fente (4) solidaire du fléau occulte partiellement la lumière émise par (5) et qui éclaire deux photo-résistances fixes (6). Un amplificateur à grand gain (9) reçoit le signal des photo-résistances. Le courant sortant de cet amplificateur circule dans une paire de solénoïdes (8) produisant sur un aimant (7) une force qui maintient le fléau en position d'équilibre. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse. Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage est amplifiée (11) et peut être exploitée numériquement par un contrôleur.

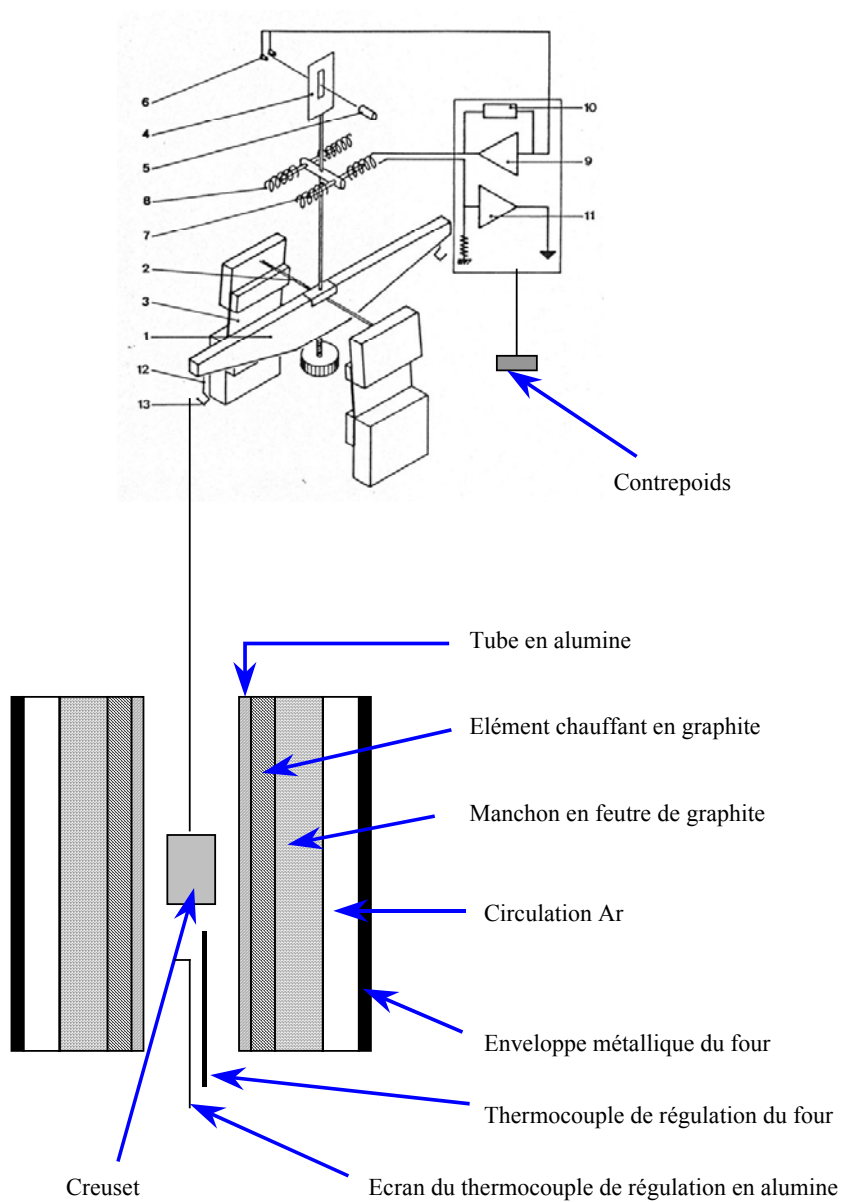


Figure 1-1 : Schéma de l'ensemble microbalance/four

ANNEXE 2 : COUPLAGE THERMOBALANCE / SPECTROMETRE DE MASSE

La mise au point de ce couplage s'est faite au laboratoire [1]. Le fonctionnement du spectromètre de masse quadripolaire disponible au laboratoire est détaillé dans un premier paragraphe. La technique de couplage est ensuite expliquée.

Fonctionnement du spectromètre de masse (cf. Figure 2-1)

Un faisceau d'ions positifs, obtenu par bombardement électronique des molécules neutres de gaz, est produit dans la source d'ions. La partie des ions collectée par la plaque accélératrice donne une estimation de la pression totale dans la chambre d'ionisation. En général, elle est comprise entre 5.10^{-5} et 10^{-7} mbar. Le faisceau d'ions est ensuite accéléré et focalisé par l'optique d'ions. Il traverse le filtre séparateur quadripolaire qui permet la sélection en nombre de masse des ions. Le courant ionique, proportionnel à la quantité d'ions de masse sélectionnée et obtenu dans le collecteur d'ions, est amplifié et lu sur l'instrument de lecture.

Une pression de travail importante est souhaitée pour l'obtention d'un bon rapport pic/fond.

Couplage (cf. Figure 2-2)

Le couplage utilisé est un couplage indirect, c'est-à-dire que l'ATG se fait à pression atmosphérique et la spectrométrie de masse en vide poussé. Une interface entre les deux instruments de mesure est donc nécessaire pour réduire la pression. Un système de capillaires est choisi.

Une pompe à palettes réalise un vide primaire de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} mbar dans le premier étage d'une enceinte appelée buffer (enceinte intermédiaire de petite dimension permettant la transition entre le vide primaire et le vide secondaire). A ce niveau est relié un premier capillaire à travers lequel sont pompés les gaz de l'analyseur thermique à la pression atmosphérique. Ce buffer étant l'intermédiaire entre le vide primaire et le vide secondaire, il est composé d'un deuxième étage relié au spectromètre dans lequel est réalisé un vide secondaire par la pompe turbomoléculaire. La vanne séparant ces deux étages doit toujours rester fermée. Un deuxième capillaire relie les deux niveaux du buffer afin

[1] G.Perrin, « Montage et exploitation d'un spectromètre de masse quadripolaire », Rapport de stage de DUT réalisé au Centre des Matériaux ENSMP, (1999)

d'accomplir un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar dans le second étage du buffer et permet d'aspirer par dépression une partie du mélange gazeux.

Cette circulation de gaz se commande par des systèmes de vanne à commande manuelle, permettant le passage « du tout ou rien ». Les niveaux de pressions sont donc contrôlés par la conductance des capillaires suivant leur diamètre et leur longueur.

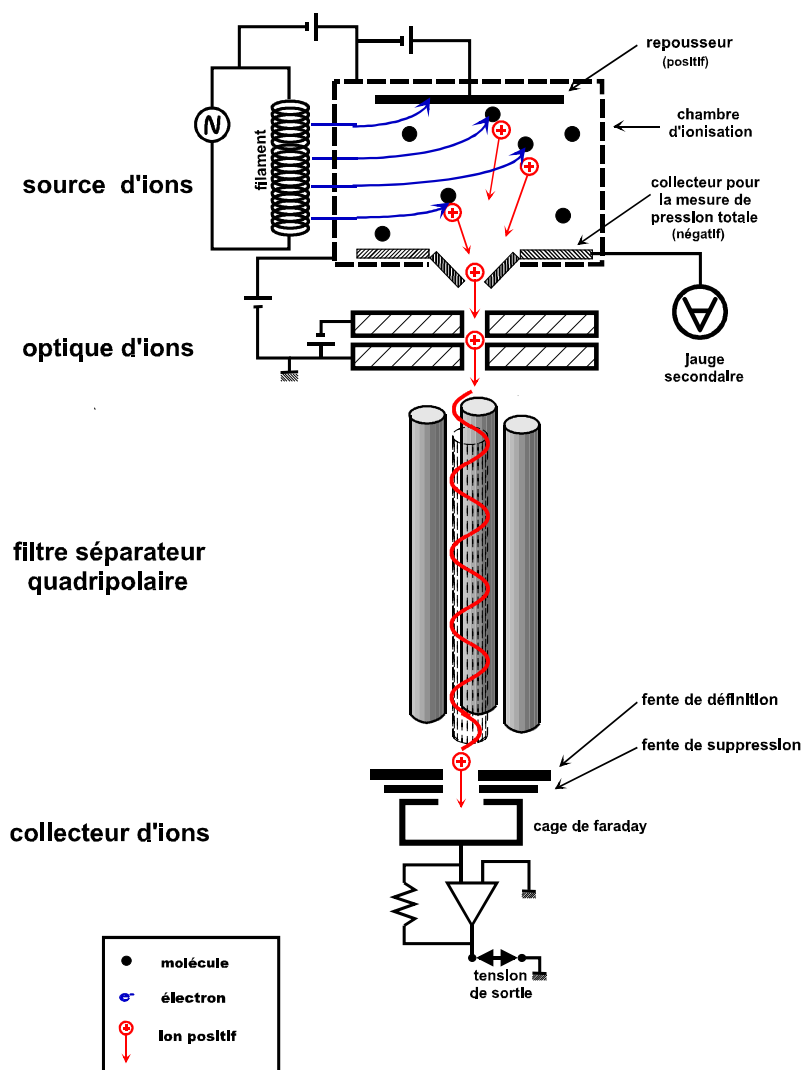


Figure 2-1 : Schéma du spectromètre de masse

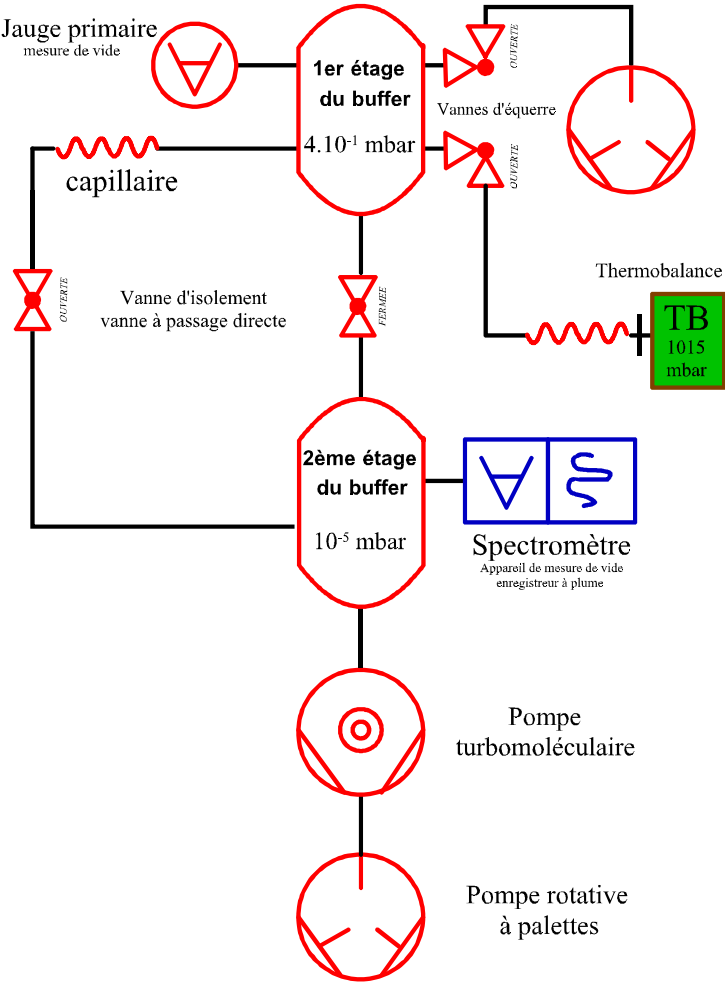


Figure 2-2 : Schéma du couplage TG/MS

ANNEXE 3 : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le principe de l'ATD repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et un corps de référence (témoin) placés dans un même four. L'échantillon et le témoin (inerte pour le cycle thermique envisagé) sont placés chacun dans un creuset en dessous desquels les détecteurs thermiques sont connectés en opposition (*cf. Figure 3-1*). Chaque détecteur est constitué de trois thermocouples montés en série, dont l'avantage est d'augmenter la sensibilité du signal et le rapport signal/bruit. Les soudures de ces trois thermocouples sont réunies dans une embase en alumine sur laquelle vient s'ajuster le creuset. Le détecteur recevant le creuset contenant l'échantillon est appelé « mesure » et celui recevant le creuset contenant le matériau inerte pour la gamme de température étudiée est appelé « référence ». Un thermocouple du détecteur « mesure » est utilisé pour la mesure de la température de l'échantillon. La différence de température, ΔT , entre l'échantillon et la référence est amplifiée car elle est très faible (quelques centaines de μV) alors que le signal donnant la température de l'échantillon de l'ordre du mV est directement enregistré.

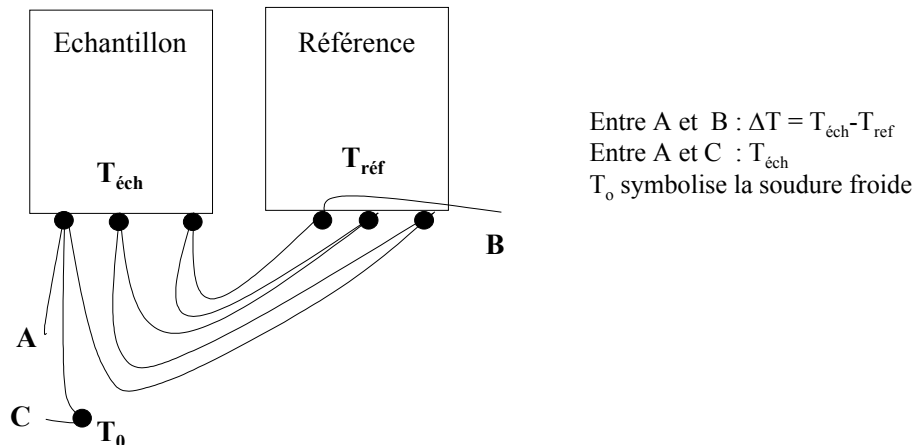


Figure 3-1 : Principe du capteur tricouple

Au cours d'un cycle thermique, on impose au four de suivre une certaine loi de variation de température (consigne). Si les deux corps ne subissent aucune transformation : ΔT est constante, il n'y a pas de signal. Si l'échantillon subit une transformation, dégagement ou absorption de chaleur, la température de l'échantillon varie. Pour $\Delta T > 0$, il apparaît un pic exothermique et, pour $\Delta T < 0$, un pic endothermique.

Les essais ont été effectués sur un appareillage SETARAM de type TG-DTA 92-16, équipé de thermocouples Pt-10%Rh.

ANNEXE 4 : ANALYSE QUANTITATIVE EN DIFFRACTION RX

Les analyses quantitatives en DRX ont été réalisées avec le programme DQUANT du logiciel DIFFRAC^{plus} de Bruker. Les méthodes employées par ce programme sont toujours basées sur la mesure de l'aire des pics ou la hauteur des pics. Un à trois pics peuvent être utilisés pour chaque phase à quantifier. Il est préférable d'en choisir trois pour s'affranchir en partie de l'effet provoqué par une orientation préférentielle des cristallites. Il est également recommandé d'utiliser des pics correctement résolus, c'est-à-dire représentatifs de la phase à quantifier et non des autres phases et d'une seule raie de diffraction (éviter le choix d'un pic représentant par exemple deux raies de diffraction très proches de la même phase).

Le modèle de quantification utilisé est le suivant. D'une manière générale, l'intensité I diffractée par une raie i d'une phase α , présente dans un mélange en proportion C_α , est donnée par :

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} \times C_\alpha}{\mu_\alpha}$$

où μ_α est le coefficient d'absorption de la phase α de la masse du mélange. Le terme $K_{i\alpha}$ est une constante pour une structure cristalline α donnée, une raie de diffraction i et des conditions expérimentales fixées. Dans ce programme le terme $K_{i\alpha}$ peut être écrit comme la multiplication de trois termes :

$$K_{i\alpha} = P \times S_{i\alpha} \times I_0$$

où :

- P est une constante indépendante de la phase et de la raie i ,
- $S_{i\alpha}$ dépend de la phase et de la raie i , elle peut être calculée une fois la structure cristalline connue,
- I_0 dépend des conditions opératoires (intensité du faisceau incident, efficacité du système de mesure), il doit être mesuré.

L'idée, dans la méthode des « rapports », est de calculer le rapport de l'intensité $I_{i\alpha}$ par l'intensité I_{jr} d'une autre raie j d'une autre phase r utilisée comme référence interne :

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{jr}} = K\mu \times \frac{C_\alpha}{C_r} \quad \text{où} \quad K = \frac{K_{i\alpha}}{K_{jr}} \quad \text{soit} \quad K = \frac{S_{i\alpha}}{S_{jr}} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{\mu_r}{\mu_\alpha}$$

puisque P et I_0 sont des constantes.

L'analyse quantitative en DRX peut être menée sans tenir compte du coefficient d'absorption de chacune des phases de la masse de l'échantillon ($\mu = \mu_r / \mu_\alpha$ voisin de l'unité). Cette méthode requiert

deux précautions. D'une part, une erreur sur l'intensité de la référence affectera les concentrations calculées de tous les composés. C'est pourquoi, il est nécessaire de sélectionner une raie de référence qui est suffisamment intense pour toutes les phases et qui n'est pas superposée à d'autres raies. D'autre part, il faut une autre équation pour résoudre le système. Cette condition peut se traduire par le fait que la somme de toutes les concentrations doit être égale à 100 % dans le cas où toutes les phases sont analysées et cristallines (méthode de la « référence interne ») ou que la concentration d'une référence ajoutée soit connue (méthode de la « référence ajoutée »). C'est la première méthode que nous avons utilisée puisque nous sommes capables de composer des mélanges en proportions connues de K_2ZrF_6 et K_3ZrF_7 . De plus, avec ces « standards », l'étalonnage est réalisé et donne une valeur calculée de K .

En résumé, **les avantages de la méthode des « rapports » sont : la non nécessité de connaître le coefficient d'absorption de masse de chacune des phases dans le mélange, la possibilité de faire une analyse quantitative sans standards purs et la compensation automatique de la dérive de l'appareillage.**

Connaissant la courbe d'étalonnage, il est alors possible de déterminer la concentration C_i du composé i dans un mélange inconnu :

$$\frac{C_i}{C_r} = \frac{f_i(I_i)}{I_r}$$

où :

- C_r est la concentration du composé qui est utilisé comme référence,
- I_r est l'intensité du composé de référence en nombre de coups par seconde,
- I_i est l'intensité de l'échantillon en nombre de coups par seconde,

$$\text{avec } C_r + \sum C_i = 100.$$

Dans notre cas, nous souhaitons quantifier deux composés l'un par rapport à l'autre : le K_2ZrF_6 et le K_3ZrF_7 . Nous disposons de lots de K_2ZrF_6 pur et sommes capables de synthétiser du K_3ZrF_7 pur. Aussi, il nous est donc possible de confectionner des mélanges en proportion connue. Après avoir déclaré ces deux composés, la fiche JCPDS étant indexée à cette déclaration pour permettre le recalage automatique des pics si cela s'avère nécessaire, et avoir choisi le K_2ZrF_6 comme référence interne, trois standards ou références sont déclarés : un mélange à 25 % en masse de K_2ZrF_6 , un à 50 % en masse et un à 75 % en masse. Pour chacun des deux composés un pic de référence a été défini (largeur de pic, bruits de fond avant et après le pic) aux angles moyens de diffraction ($2\theta = 40^\circ$). Les valeurs des aires de ces deux pics peuvent alors être calculées par le programme pour chacun des trois standards. Une courbe d'étalonnage peut ainsi être tracée avec en abscisse la concentration théorique et en ordonnée la concentration calculée par le programme (*cf. Figure 4-1*) et ce en

Annexes

pourcentage en masse de K_2ZrF_6 . A partir de cette courbe d'étalonnage, DQUANT peut quantifier des lots d'échantillons inconnus.

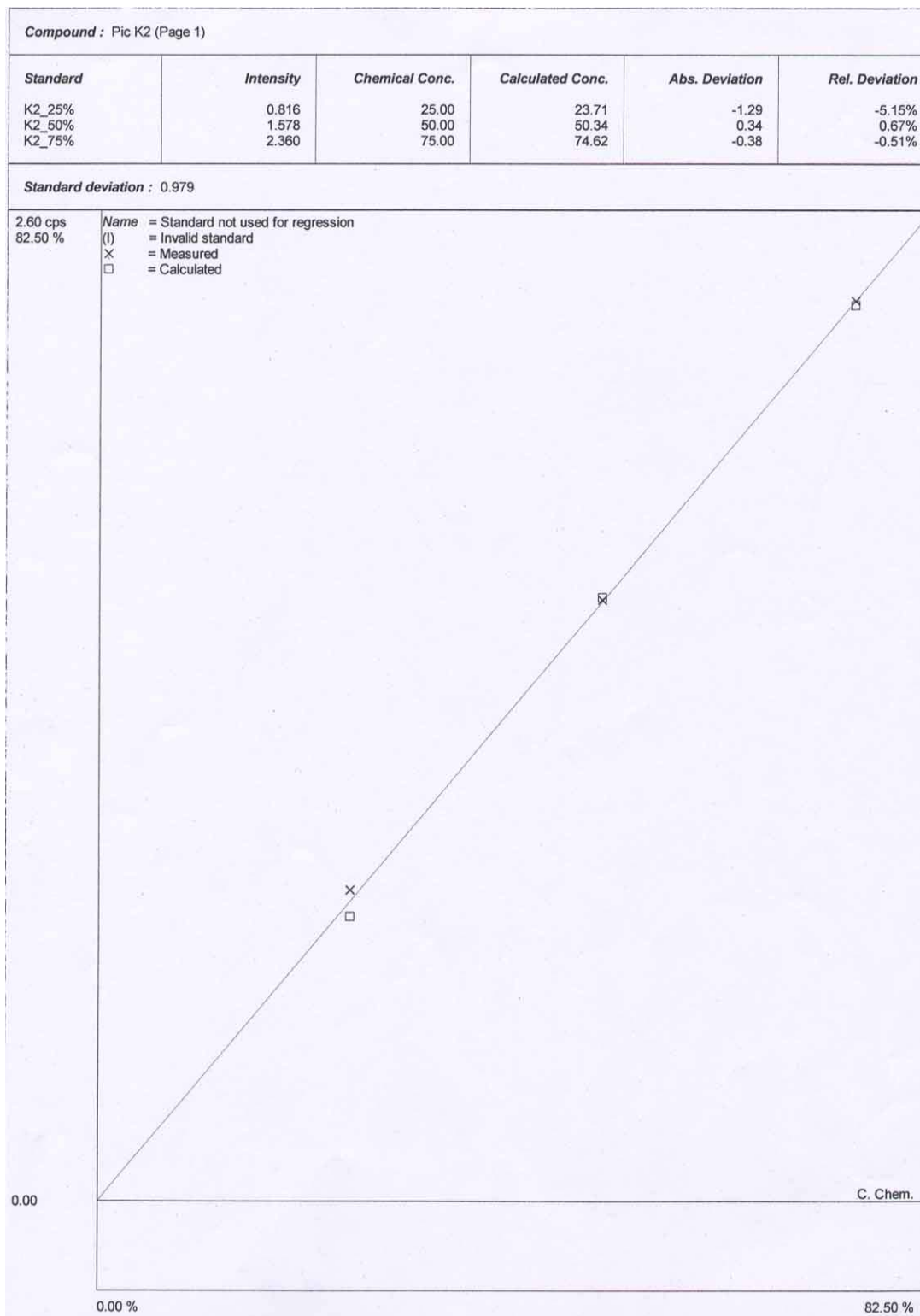


Figure 4-1 : Courbe d'étalonnage pour la quantification des flux.

ANNEXE 5 : METHODES DE CALCUL DE E_a A PARTIR D'ATG

ANISOTHERMES

Méthode de Boland & al. ou Kissinger modifiée

Boland & al.[2] ont développé une méthode de calcul de E_a similaire à celle de Kissinger mais postulant l'ordre 1 :

$$\text{Eq. III-1} \quad \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) \quad \text{et } \lambda = \frac{dT}{dt} = \text{cste}$$

D'où l'expression :

$$\text{Eq. III-2} \quad \frac{d}{dt} \left(\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{RT^2}{E_a \lambda} \right) = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(1 + \frac{2RT}{E_a} \right)$$

Si $\frac{2RT_{des}}{E_a} \ll 1$, l'intégration par partie de l'équation Eq. III-1 en utilisant Eq. III-2, conduit à :

$$\text{Eq. III-3} \quad \frac{\alpha_{des}}{A} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{des}}\right) \frac{RT_{des}^2}{E_a \lambda}$$

Avec α_{des} et T_{des} le taux de conversion et la température pour un degré de désensimage donné.

Pour un ensimage de composition donnée, le rapport α_{des}/A est constant pour la gamme de vitesses de chauffe étudiée et donc l'équation Eq. III-3 conduit à :

$$\boxed{\ln\left(\frac{\lambda}{T_{des}^2}\right) = \text{cste} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{des}}}$$

Le tracé de $\ln(\lambda/T_{des}^2)$ en fonction de $1/T_{des}$ pour différentes valeurs de λ , permet de déterminer E_a .

Cette méthode est applicable à tous les stades du processus de désensimage. Aussi, cette méthode semble plus large que celle de Kissinger qui repose sur le même type de dépouillement en un seul point de la sigmoïde $\alpha(t)$, à savoir en son point d'inflexion $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ pour lequel $\alpha_m = \text{cste}$.

[2] F.Boland, C.Colin, F.Delannay, « Control of interfacial reactions during liquid phase processing of aluminium matrix composites reinforced with inconel 601 fibres », *Met. and Mat. Transactions A*, vol.29A, pp.1727-1739, (1998)

Toutefois, la méthode de Boland & al. n'est valable que si la condition $\frac{2RT_{des}}{E_a} \ll 1$ est remplie.

L'énergie d'activation a été présentement calculée pour le début et la fin du désensimage (cf. Figure 5-1). L'énergie d'activation vaut : $E_a = 54,4 \pm 3,4 \text{ kJ/mol}$ à la fin du désensimage et $E_a = 51 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ au début du désensimage. Cette énergie d'activation aurait tout aussi bien pu se calculer au point d'inflexion où $\alpha_m = \text{cste}$. On aurait alors trouvé que E_a est proche de 50 kJ/mol.

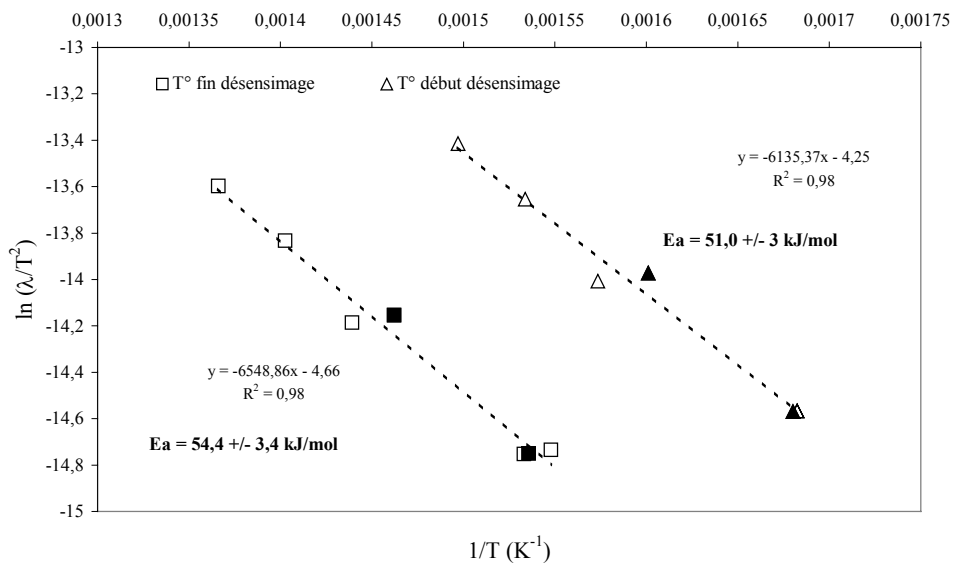


Figure 5-1 : Calcul de E_a selon la méthode de Boland & al. pour les températures de début et de fin de désensimage avec $\lambda = 10, 20, 30$ et 40°C/min et des mèches provenant de deux bobines distinctes (en noir : bobine 1)

Cependant, la condition $\frac{2RT_{des}}{E_a} \ll 1$, vérifiée a posteriori, n'est pas réalisée. La méthode de Boland &

al. n'est donc pas utilisable dans notre cas alors que la méthode de Kissinger l'est puisqu'elle repose sur aucune hypothèse de calcul, si ce n'est qu'il faut vérifier que la vitesse de dégradation est maximale pour le même taux de conversion α_m et ce pour la gamme de vitesses de chauffe envisagée.

Méthode de Flynn & Wall

La cinétique de dégradation est écrite de cette façon [3] :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\lambda} f(\alpha) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

[3] J.H.Flynn, L.A.Wall, « A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data », *Polymer Letters*, vol.4, pp.323-328, (1966)

où les notations sont les mêmes, avec $A, f(\alpha)$ et E_a indépendants de T , et A et E_a indépendants de α . En séparant les variables et en intégrant, on obtient :

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\lambda} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \dots = \frac{AE_a}{\lambda R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Soit sous forme logarithmique :

$$\log(F(\alpha)) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \lambda + \log p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

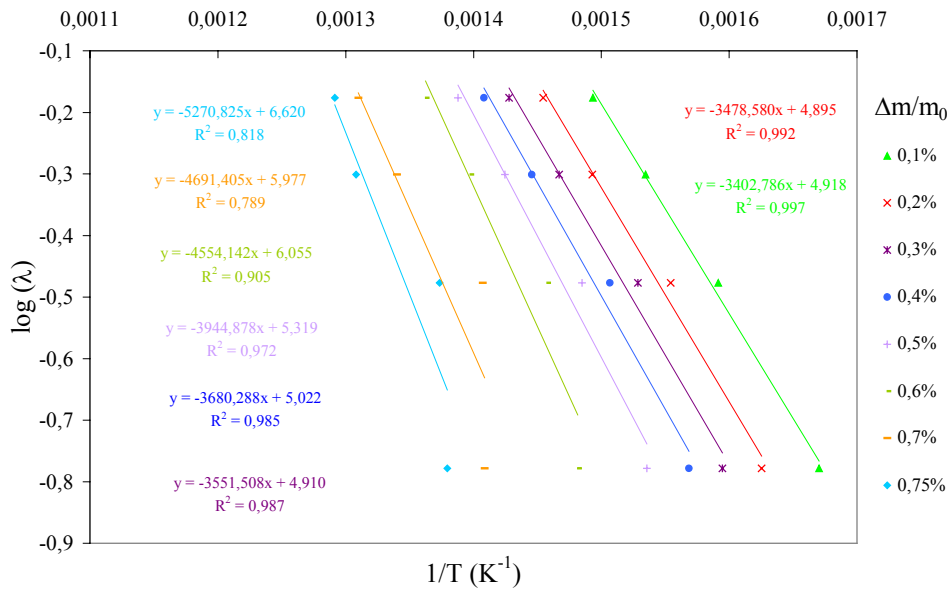
avec $p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,457 \times \frac{E_a}{RT}$ pour $\frac{E_a}{RT} \geq 20$ selon Doyle [4]. En différenciant, l'expression suivante est obtenue :

$$\boxed{\frac{d(\log \lambda)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-0,457}{R} E_a}$$

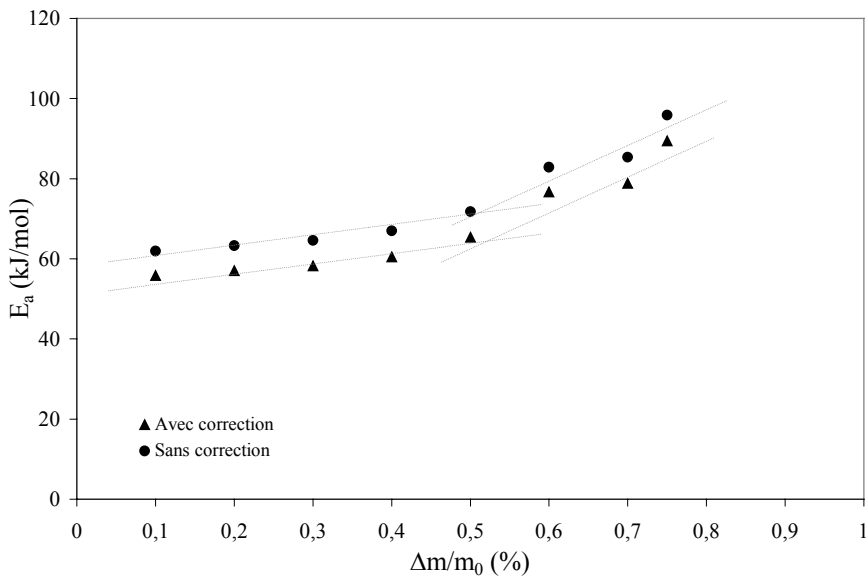
Ainsi, une énergie d'activation peut être déterminée en traçant $\log(\lambda)$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de $\Delta m/m_0$. Cette valeur de E_a peut être affinée en corrigeant la valeur de -0,457 dans l'expression de $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$. En effet, pour E_a/RT connu, les valeurs de la pente $\frac{d(\log \lambda)}{d(1/T)}$ sont répertoriées dans les articles de Flynn & Wall ou Doyle.

La *Figure 5-2-(a)* représente les résultats obtenus pour des valeurs de $\Delta m/m_0$ variant entre 0,1 et 0,75 %. A perte de masse $\Delta m/m_0$ donnée, la pente permet de déterminer E_a . Il est également observé que les pentes correspondant aux pertes de masse comprises entre 0,1 et 0,6 % sont quasi-parallèles. Cela signifie que le mécanisme de dégradation ne change pas significativement au cours du processus dans cette gamme de perte en masse. Sur la *Figure 5-2-(b)*, l'évolution de E_a en fonction de $\Delta m/m_0$ est reportée. Ainsi, nous pouvons observer les deux phénomènes – désensimage et dégradation des fibres – marqués par un changement de pente qui se situe vers 0,6 %. En première approximation : $E_a = 68,7 \pm 6,3 \text{ kJ/mol}$ et après correction $E_a = 62,3 \pm 6 \text{ kJ/mol}$. Le critère $E_a / RT \geq 20$ n'étant a posteriori pas vérifié, cette méthode n'est donc pas utilisable.

[4] C.D.Doyle, « Kinetic analysis of thermogravimetric data », *J. of Applied Polymer Science*, vol.V, n°15, pp.285-292, (1961)



(a)



(b)

Figure 5-2 : Calcul de E_a selon la méthode de Flynn & Wall

(a) $\log \lambda$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de α avec $\lambda = 10, 20, 30$ et 40 $^{\circ}C/min$ (que l'on convertit en $^{\circ}C/s$), (b) E_a en fonction de $\Delta m/m_0$

ANNEXE 6 : MODELES CINETIQUES UTILISES POUR LA METHODE IKP

Modèle cinétique	$f_j(\alpha)$	$g_j(\alpha)$	j	
Nucléation et croissance de germes A_n	$\frac{1}{n}(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1-n}$	$(-\ln(1-\alpha))^n$	1	$n = 1/4$
			2	$n = 1/3$
			3	$n = 1/2$
			4	$n = 2/3$
			5	$n = 1$
Réaction à étape limitante	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	6	Symétrie cylindrique
	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	7	Symétrie sphérique
Diffusion D_n	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	α^2	8	Symétrie plane
	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)(\ln(1-\alpha)) + \alpha$	9	Symétrie cylindrique
	$\frac{3}{2}(1-\alpha)(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$((1-\alpha)^{1/3} - 1)^2$	10	Symétrie sphérique
Loi potentielle	$\frac{1}{n}\alpha^{1-n}$	α^n	11	$n = 1/4$
			12	$n = 1/3$
			13	$n = 1/2$
			14	$n = 3/2$
Réaction d'ordre R_n	$(1-\alpha)^n$	$(1-\alpha)^{-1}$	15	Ordre 2 (n = 2)
		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-2}$	16	Ordre 3 (n = 3)

Avec $dg_j(\alpha) = d\alpha / f_j(\alpha)$

ANNEXE 7 : EQUIVALENCE TEMPS / TEMPERATURE

De l'équivalence temps / température ressort l'expression du temps équivalent, t_e^* , que nous allons largement utiliser pour commenter nos diagrammes. Le temps équivalent est, de plus, utilisé pour le calcul de l'énergie d'activation par la méthode de Boland & al. (cf. Annexe 5). Il nous paraît alors intéressant d'établir l'expression du temps équivalent [5].

Transformation d'un cycle isotherme en un autre cycle isotherme équivalent

Pour que les deux traitements thermiques isothermes (T_1, t_1) et (T_2, t_2) réalisés à des températures différentes (cf. Figure 7-1) relatifs au même phénomène « réactionnel » produisent le même effet, il faut que :

Eq. 7-1
$$y_1 = y_2$$

où y représente la quantité de matière affectée par le phénomène « réactionnel ». Dans notre cas, y peut être assimilé au taux de conversion d'ensimage α ayant été dégradé thermiquement.

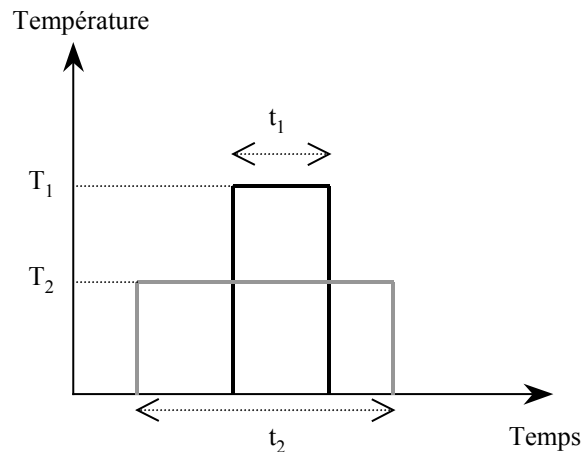


Figure 7-1 : Traitements thermiques isothermes équivalents réalisés à deux températures différentes

La cinétique de la réaction isotherme subie par le matériau peut-être du type :

$$y'' = k \cdot t$$

ou bien encore plus généralement :

$$g(\alpha) = k \cdot t$$

[5] D.Tiberghien, « Caractérisation de l'interface fibre-matrice dans les composites Al/In601 oxydé. Etude de l'influence de l'oxydation des fibres sur les propriétés des composites », *Mémoire pour l'obtention du grade d'Ingénieur Civil, Université Catholique de Louvain, (1996/1997)*

où $g(\alpha)$ peut-être tirée de l'Annexe 6, à savoir $g(\alpha) = \alpha^n$ ou $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^n$

avec n l'ordre de la cinétique de la réaction, k la constante de vitesse et t la durée du maintien isotherme. Aussi, l'équation Eq. 7-1 peut s'écrire :

$$\text{Eq. 7-2} \quad k_1 \cdot t_1 = k_2 \cdot t_2$$

La plupart des phénomènes « réactionnels » étant des processus thermiquement activés, la constante de vitesse du phénomène étudié suit la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où A est la constante pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation de la réaction, T la température et R la constante des gaz parfaits. L'équation Eq. 7-2 s'écrit alors :

$$A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \cdot t_1 = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right) \cdot t_2$$

ou encore :

$$\text{Eq. 7-3} \quad \frac{t_1}{t_2} = \exp\left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

On peut donc transformer un maintien isotherme à la température T_1 et de durée t_1 , pendant lequel se produit un processus thermiquement activé, en un autre maintien isotherme à la température T_2 équivalent au premier, à condition que sa durée t_2 suive l'expression Eq. 7-3. Cette expression ne sous-entend qu'une seule hypothèse : la réaction qui se produit au cours du maintien isotherme est régie par un phénomène thermiquement activé. Il faut d'autre part s'assurer que la réaction soit la même pour les deux températures envisagées.

Transformation d'un cycle anisotherme en un cycle isotherme équivalent

Les traitements thermiques appliqués lors des ATG anisothermes comme isothermes comportent inévitablement une montée et une descente en température. Lorsqu'on s'intéresse uniquement aux phénomènes isothermes, il est alors raisonnable de convertir la montée en température précédant le palier isotherme en un maintien isotherme équivalent.

Soit une montée en température à la vitesse λ , de T_0 à T_m , correspondant à un intervalle de temps de 0 à t^* , que l'on désire transformer en un temps équivalent, t_e^* , de maintien isotherme à T_m (cf. Figure 7-2).

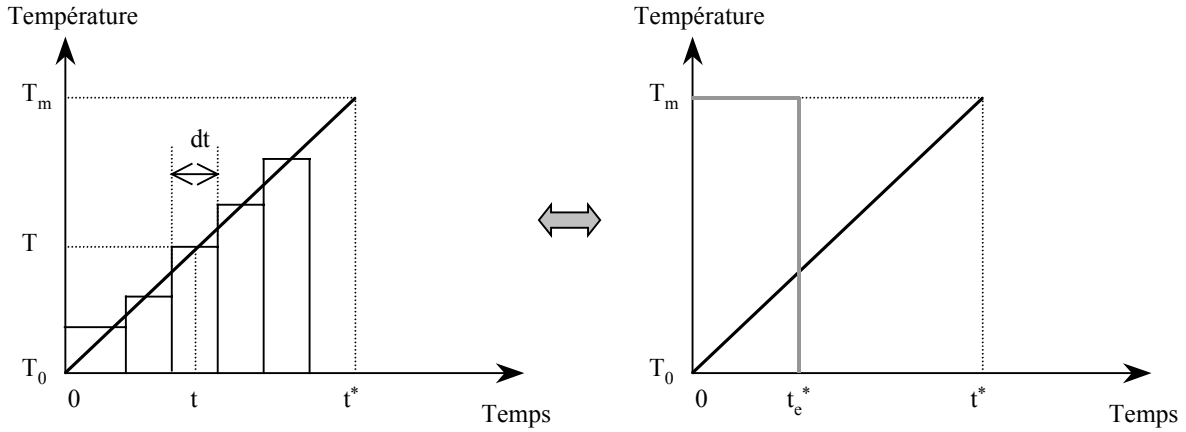


Figure 7-2 : Transformation d'une montée en température en un maintien isotherme équivalent

On découpe tout d'abord la montée en température en une succession de paliers isothermes infinitésimaux à la température T et de durée dt . On peut ensuite appliquer l'équation Eq. 7-3 à chacun de ces paliers afin de les transformer en maintiens isothermes équivalents à T_m pendant une durée infinitésimale dt_e :

$$\frac{dt_e}{dt} = \exp \left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]$$

En intégrant cette expression entre $t = 0$ et $t = t^*$, nous obtenons t_e^* , le temps en palier à T_m équivalent à la montée jusqu'à cette température :

Eq. 7-4
$$t_e^* = \int_0^{t^*} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] dt$$

où
$$T = T_0 + \lambda \cdot t \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{T_m - T_0}{t^*}$$

L'intégration de l'équation Eq. 7-4 se fait aisément par un changement de repère, comme schématisé à la Figure 7-3. On inverse le sens de l'axe des temps, désigné maintenant par t' , et on place son origine en $t = t^*$. Sur cet axe des temps t' , t'_m correspond au temps pour lequel la température T vaut 0 et t'^* à celui pour lequel $T = T_0$.

Ce changement de repère se traduit de la façon suivante en terme de variables :

$$t' = -t + t'^* \quad \text{avec} \quad t'^* = t^*$$

Dans ce nouveau repère, les bornes d'intégration de l'équation Eq. 7-4 et les expressions de dt , λ et T deviennent :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } t = 0, t' = t'^* & \text{pour } t = t^*, t' = 0 \\ dt = -dt' & \lambda = \frac{T_m}{t'_m} \quad T = T_m - \lambda t' \end{array}$$

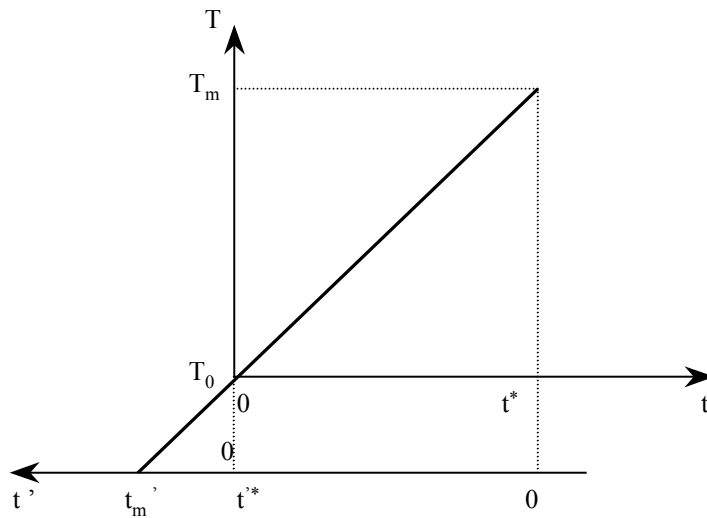


Figure 7-3 : Changement de l'axe des temps

On peut donc écrire l'équation Eq. 7-4 de la même façon en remplaçant t par t' :

$$\text{Eq. 7-5} \quad t_e^* = \int_0^{t'^*} \exp\left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] dt'$$

Posons maintenant :

$$\text{Eq. 7-6} \quad u = \frac{t'}{t'_m} = \frac{T_m - T}{T_m} = 1 - \frac{T}{T_m}$$

On a donc : pour $t' = 0$, $u = 0$ et pour $t' = t'^*$, $u = u^* = t'^*/t'_m$

La dérivation de l'équation Eq. 7-6 permet d'écrire :

$$dt' = t'_m \cdot du$$

La variable u varie donc dans l'intervalle : $0 \leq u \leq u^* < 1$

En opérant ce changement de variable dans l'équation Eq. 7-5, nous obtenons :

$$\text{Eq. 7-7} \quad t_e^* = \int_0^{u^*} t'_m \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot \frac{u}{1-u}\right) \cdot du$$

Dans l'intervalle $0 \leq u < 1$, la fonction $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot \frac{u}{1-u}\right)$ peut être assimilée à $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u\right)$. La

relation Eq. 7-7 s'écrit alors :

$$t_e^* = \int_0^{u^*} t'_m \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u\right) du = -\frac{t'_m RT_m}{E_a} \cdot \left[\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u^*\right) - 1 \right]$$

Le terme $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u^*\right)$ est négligeable par rapport à 1 lorsque u^* est suffisamment grand (i.e.

lorsque $\frac{T_m - T_0}{T_m}$ est suffisamment grand, soit T_m relativement éloigné de T_0).

Annexes

On obtient dans ce cas :

$$t_e^* = \frac{t'_m RT_m}{E_a}$$

Or : $\lambda = T_m/t'_m$, donc l'expression du temps équivalent est :

$$t_e^* = \frac{RT_m^2}{E_a \lambda}$$

avec E_a l'énergie d'activation du phénomène étudié qui se produit dans l'intervalle de température considéré.

ANNEXE 8 : CALCUL DE LA FONCTION $f(\alpha)$ PAR LA METHODE DE ROSE & AL.

Ayant déterminé au préalable les valeurs invariantes de E_a et A (cf. III-2.1.1.1.b) : $E_a = 53,6 \pm 22,8$ kJ/mol et $A = 56,5 \pm 62,6$ s⁻¹, les seize fonctions cinétiques, $f_j(\alpha)$, (cf. Annexe 6) peuvent être discriminées. La somme résiduelle des carrés peut être calculée pour chaque fonction, $f_j(\alpha)$, et chaque vitesse de chauffe, λ_v :

$$(n-1)S_{jv}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} \frac{A}{\lambda_v} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{iv}} \right) f_j(\alpha) \right]^2$$

La fonction la plus probable est alors déterminée par la valeur minimum de $\overline{S_j}$, définie comme suit :

$$\overline{S_j} = \frac{1}{4} \sum_{v=1}^{v=4} S_{jv}$$

où 4 représente le nombre de vitesses de chauffe utilisées.

Dans notre cas, la fonction la plus probable est la fonction 16, soit : $f(\alpha) = (1-\alpha)^3$.

Comme le montre les *Figure 8-1* et *Figure 8-2*, cette fonction ne permet pas de retranscrire convenablement les ATG isothermes et anisothermes. Pour l'ATG anisotherme à 10°C/min (cf. *Figure 8-1*), le temps de début de désensimage est mal évalué de même la valeur de α , trois fois plus faible que la valeur obtenue par ATG. La valeur de α est également mal évaluée pour l'isotherme à 225°C (cf. *Figure 8-2*). Nous avons choisi de montrer uniquement une ATG anisotherme et une ATG isotherme, mais ces observations ont été faites sur toutes les ATG anisothermes et isothermes.

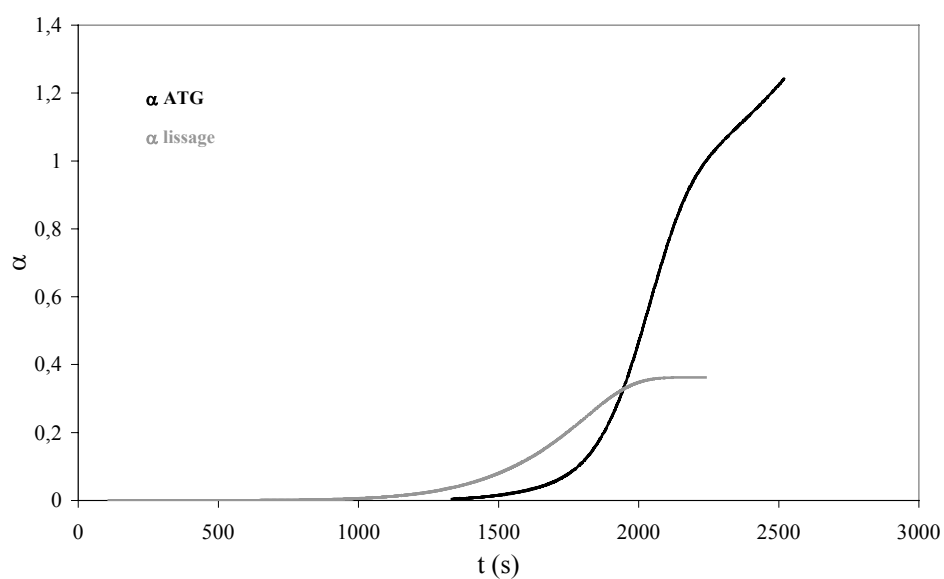


Figure 8-1 : Approximation de l'ATG anisotherme à 10°C/min par les paramètres cinétiques déterminés par la méthode de Rose & al.

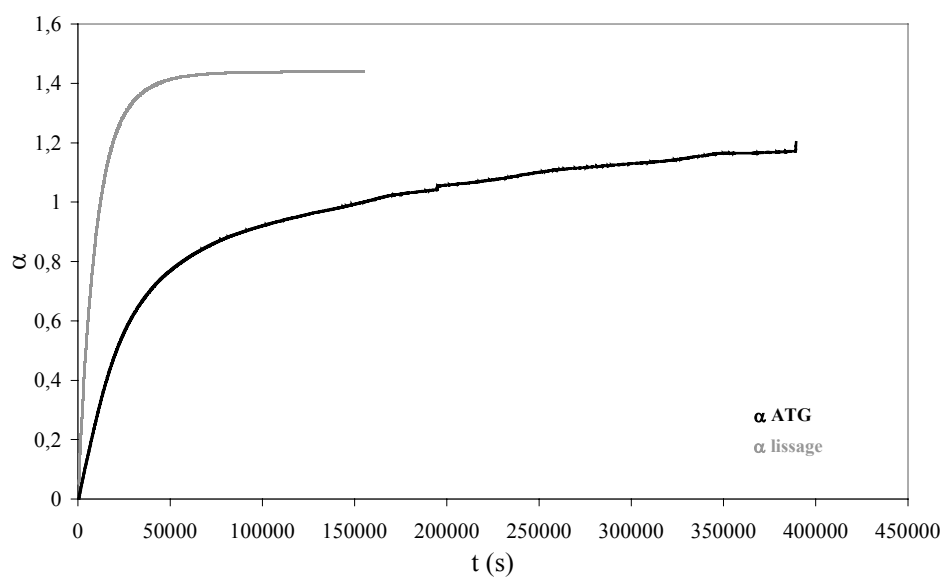


Figure 8-2 : Approximation de l'ATG isotherme à 225°C par les paramètres cinétiques déterminés par la méthode de Rose & al.

ANNEXE 9 : CALCUL DE LA FONCTION $f(\alpha)$ PAR LA METHODE ISOTHERME

Comme nous l'avons vu au *paragraphe 2.1.2. du Chapitre III* ou dans l'*Annexe 7*, la cinétique de désensimage isotherme peut s'écrire :

$$\text{À } T = T_p \quad \boxed{g(\alpha) = k \cdot t_p} \quad \text{telle que : à } t_p = 0, g(\alpha) = 0$$

Dans cette expression, $g(\alpha)$ peut être tirée de l'*Annexe 6* et $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right)$ est une constante.

La méthode classique permettant de définir la fonction $g(\alpha)$ demande à traiter des mèches de fibres avec différents pourcentages d'ensimage, trois au minimum, référencés par les indices 1, 2 et 3. Ainsi à la température T_{pi} , le désensimage total a lieu pour un taux de conversion α_i et un temps t_{pi} , i variant de 1 à 3. D'après l'*Annexe 6*, la fonction $g(\alpha)$ peut s'écrire sous la forme $[h(\alpha)]^n$. Nous pouvons alors écrire :

$$\ln(t_{pi}) = n \ln[h(\alpha_i)] - \ln k_i \quad \text{avec } i \text{ variant de 1 à 3}$$

En reportant les trois points sur un diagramme $\ln(t_{pi})$ en fonction de $\ln[h(\alpha)]$, on obtient une droite de pente n . L'ordonnée à l'origine permet d'en déduire la valeur de k_i pour chaque température T_{pi} .

Dans notre cas, cette méthode n'est pas applicable puisque nous n'avons qu'un type de bobine : des mèches de fibres ensimées à 1 % en masse. Par contre, d'après l'expression de $f(\alpha)$ déterminée par la méthode anisotherme de Criado & al. et le tableau de l'*Annexe 6*, nous pouvons écrire la fonction $g(\alpha)$ sous la forme :

$$\boxed{g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^n}$$

ou encore :

$$\ln t_p = n \ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln k$$

Le tracé de $\ln(t_p)$ en fonction de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ pour les quatre isothermes ($T_p = 225, 240, 250$ et 260°C) conduit à quatre droites de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$ (cf. *Figure 9-1*). En reportant ensuite, les quatre constantes $\ln(k)$ en fonction de $1/T_p$ (cf. *Figure 9-2*), nous obtenons une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$, où A est la constante pré-exponentielle de la loi d'Arrhénius. Ainsi : $n = 1,18 \pm 0,03$, $E_a = 99 \text{ kJ/mol}$ et $A = 6,15 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Eq. 9-1

$$\boxed{g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^{1,18} = 6,15 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{99000}{RT_p}\right) \cdot t_p}$$

La fonction cinétique $g(\alpha)$ du désensimage isotherme étant définie, nous pouvons tenter d'approximer les isothermes à 225, 240, 250 et 260°C (cf. *Figure 9-3*).

En comparant avec les approximations réalisées avec la fonction cinétique déterminée par la méthode anisotherme (cf. Figure III-23 p.28 du Chapitre III), nous constatons que si le taux de conversion à saturation est mieux retranscrit, il n'en est pas de même de la pente du processus de désensimage isotherme. **Il semblerait donc que la cinétique du désensimage isotherme ne s'écrive pas sous la forme d'une réaction de « nucléation et croissance de germes »**, contrairement au désensimage anisotherme. Cela peut s'en doute s'expliquer par un domaine de température différent auquel est associé chacune des cinétiques de désensimage (anisotherme et isotherme).

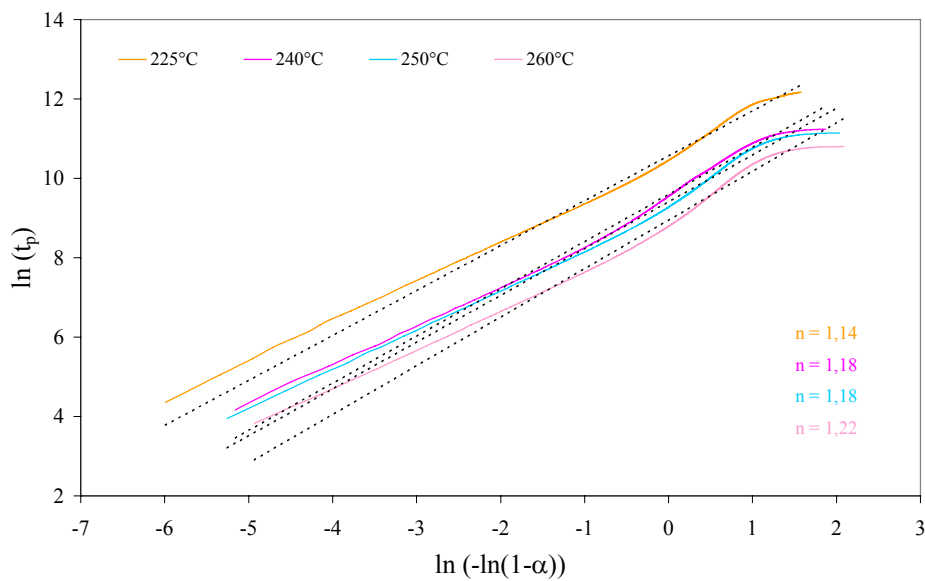


Figure 9-1 : Détermination de l'exposant n de la fonction cinétique $g(\alpha)$

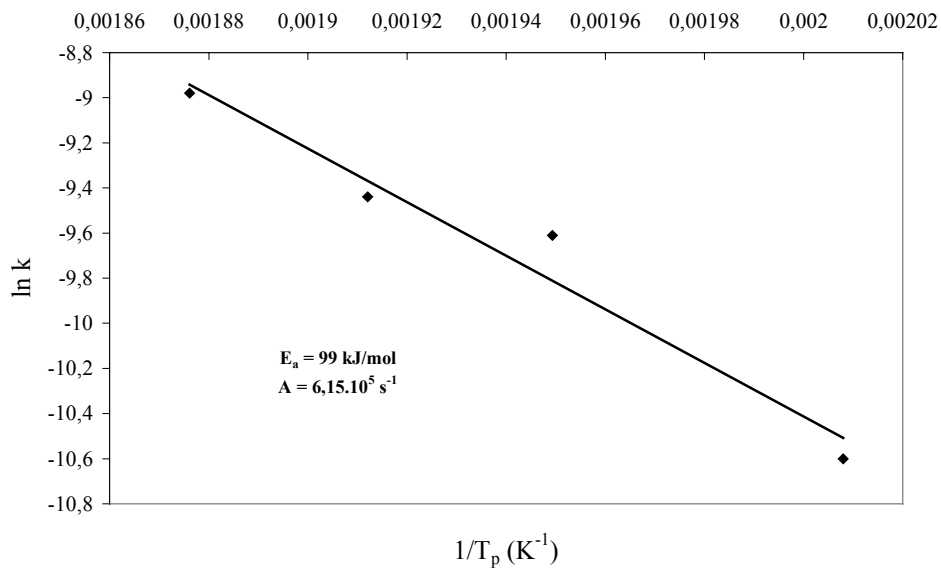
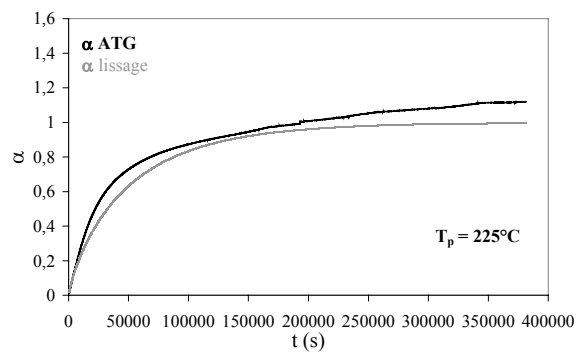
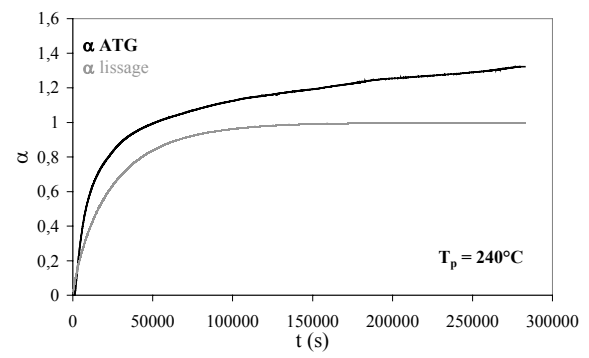


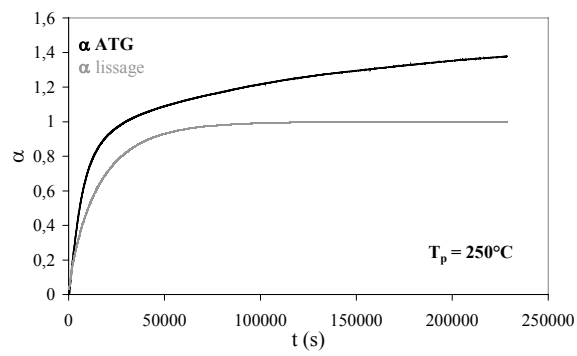
Figure 9-2 : Détermination de E_a et A



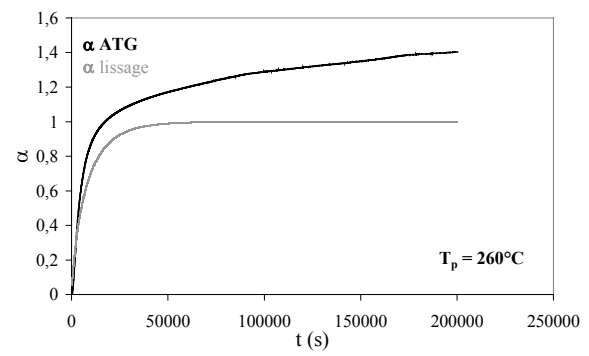
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 9-3 : Approximation de l'ATG isotherme par la fonction cinétique définie par Eq. 9-1 pour différentes températures de palier, $T_p = 225$ (a), 240 (b), 250 (c) et 260°C (d)

ANNEXE 10 : ATG ET PROFILS THERMIQUES DES FIBRES DESENSIMEES A 690, 720 ET 760°C

Température du four : 690°C

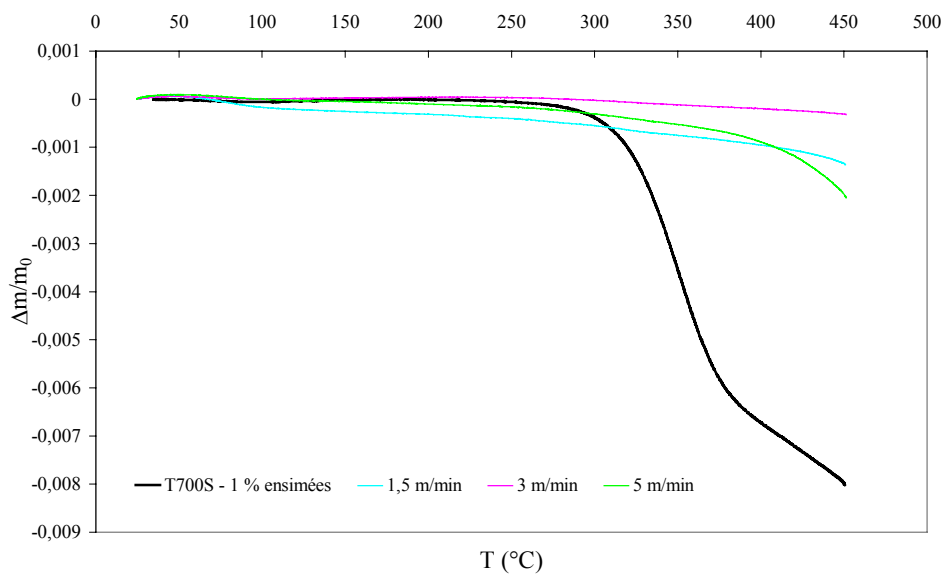


Figure 10-1 : ATG anisothermes à 10°C/min sur fibres T700S - 1% désensimées dans le four à résistance de 90 cm à 690°C

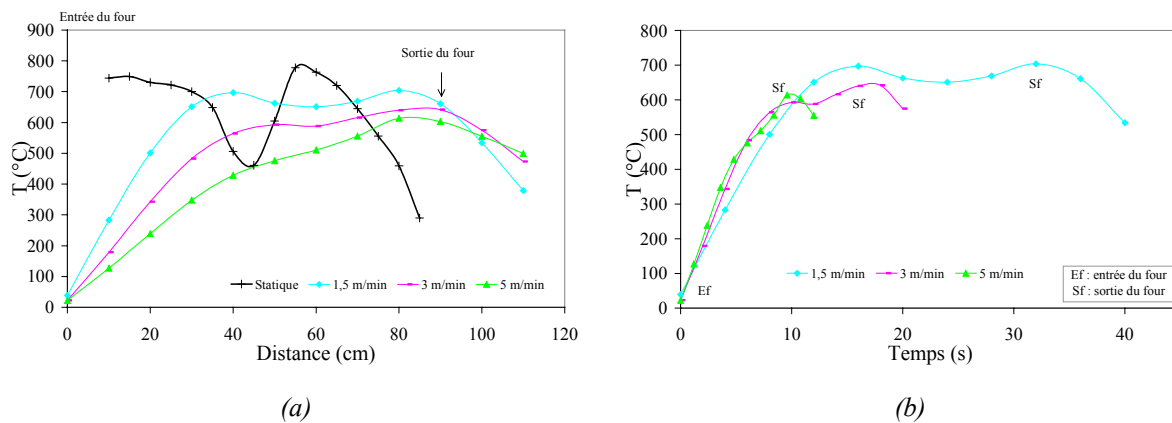


Figure 10-2 : Profils thermiques des fibres T700S – 1% en fonction de la distance (a) et du temps (b) dans le four à résistance de 90 cm à 690°C

Température du four : 720°C

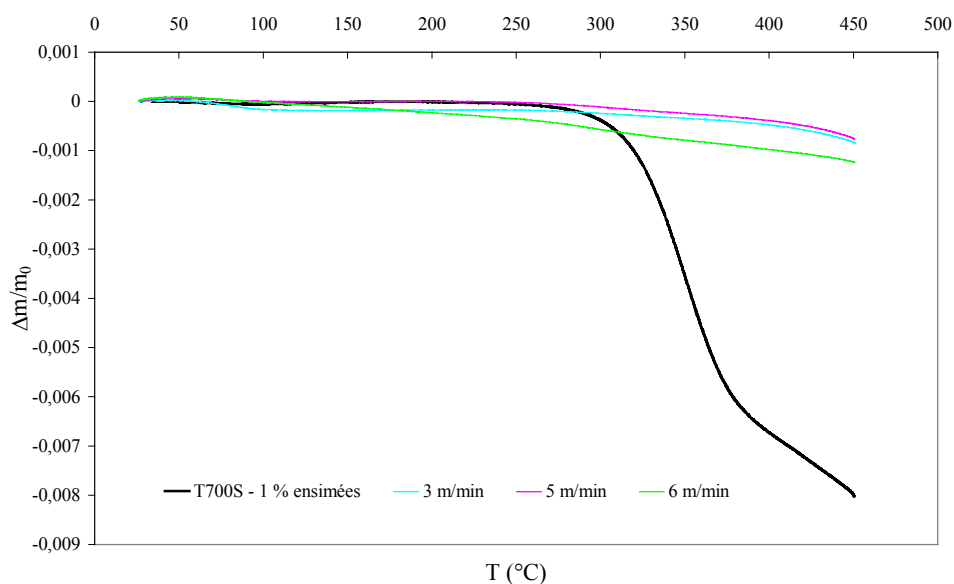


Figure 10-3 : ATG anisothermes à 10°C/min sur fibres T700S - 1% désensimées dans le four à résistance de 90 cm à 720°C

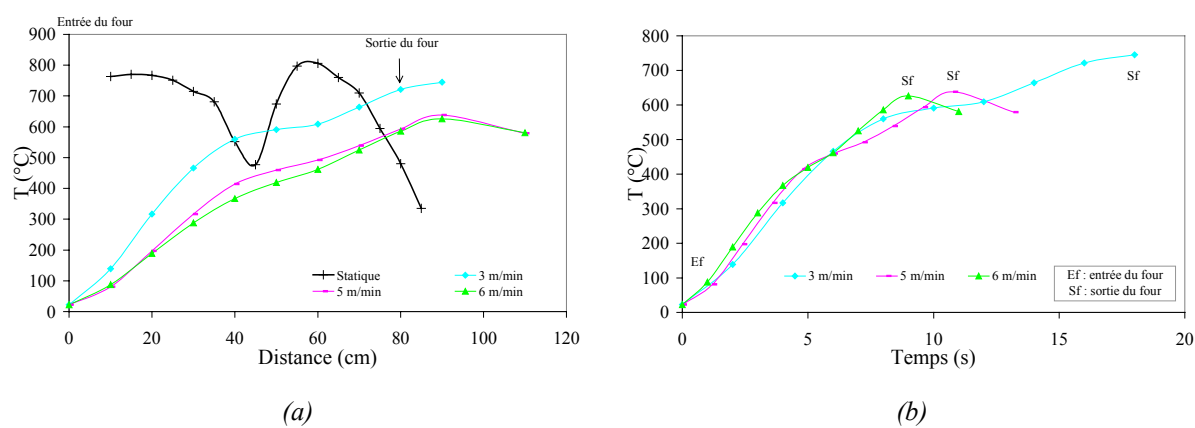


Figure 10-4 : Profils thermiques des fibres T700S - 1% en fonction de la distance (a) et du temps (b) dans le four à résistance de 90 cm à 720°C

Température du four : 760°C

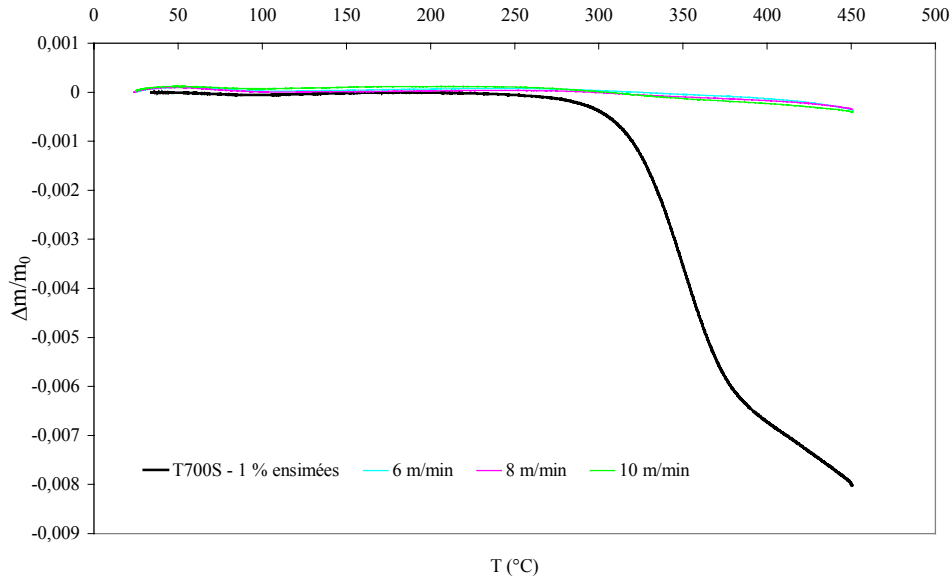


Figure 10-5 : ATG anisothermes à 10°C/min sur fibres T700S - 1% désensimées dans le four à résistance de 90 cm à 760°C

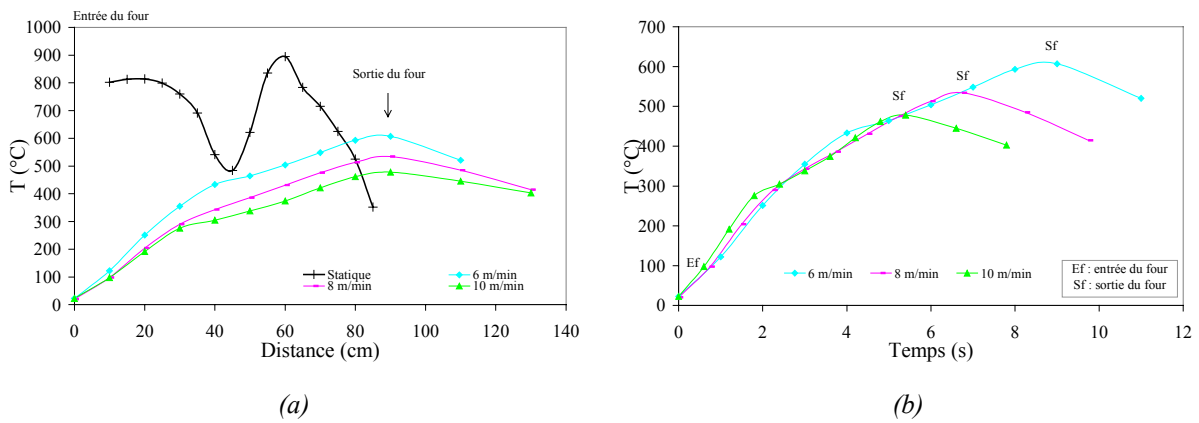


Figure 10-6 : Profils thermiques des fibres T700S – 1% en fonction de la distance (a) et du temps (b) dans le four à résistance de 90 cm à 760°C

ANNEXE 11 : ATD SUR LES MELANGES HOMOGENES DE POUDRES NON COMPACTEES C_{95} /ALUMINIUM A 20 ET 80 % EN MASSE FLUX

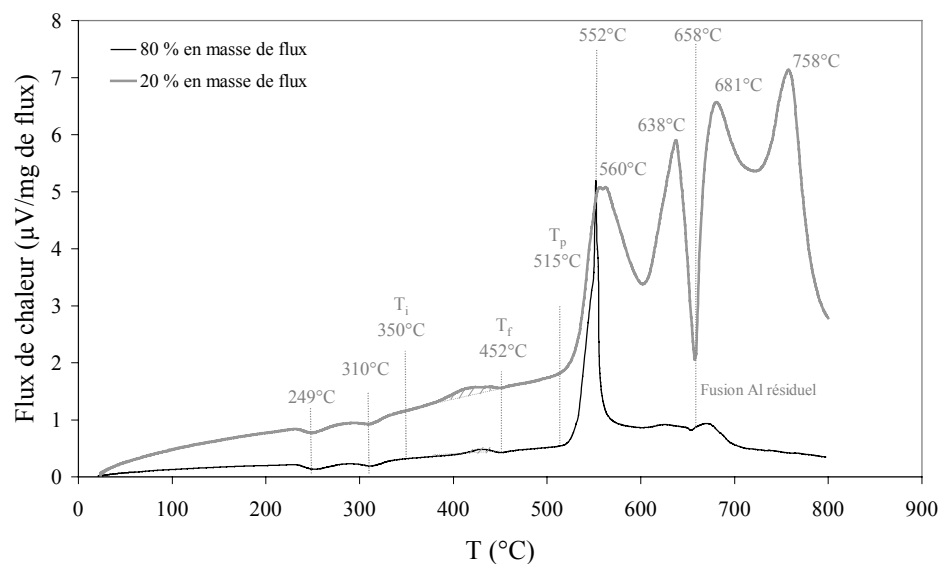


Figure 11-1 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 20 et 80 % en masse de flux de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

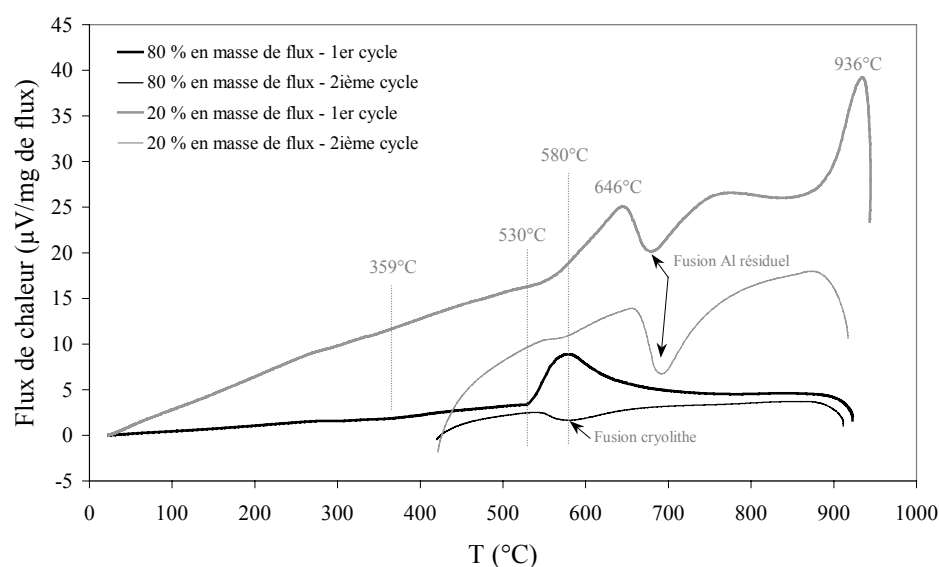


Figure 11-2 : ATD des mélanges C_{95} /aluminium à 20 et 80 % en masse de flux de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

ANNEXE 12 : ATD COMPLEMENTAIRES SUR LES FLUX SEULS

Influence de la mise en solution

La *Figure 12-1* présente les ATD réalisées sur les cristaux de composition C₉₅ et un mélange équivalent constitué de 25 % en masse de K2 lot 3 et 75 % en masse de K3 synthétique. La différence entre ces flux ne doit donc pas être attribuée à la composition, mais à la mise en solution. En effet, le C₉₅ est issu de l'évaporation d'une solution de K2 lot 1/eau distillée à 95°C. Les pics caractéristiques du K2 pur à 254°C, 303°C et 457°C et du K3 vers 900°C se retrouvent pour les deux flux, hormis leur intensité. Il semblerait donc que **ces cristaux de flux issus de l'évaporation d'une solution soient moins actifs qu'un flux neuf à composition égale.**

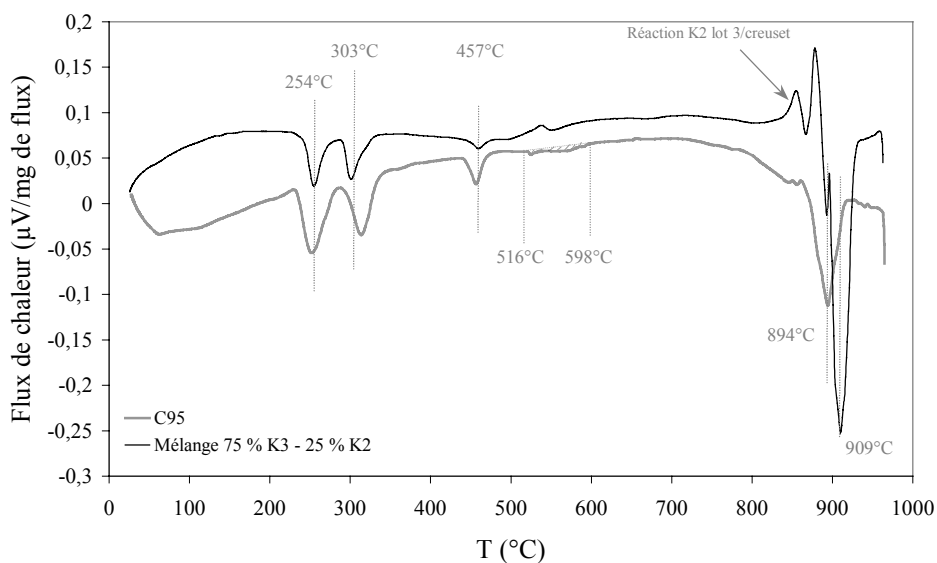


Figure 12-1 : ATD du C₉₅ et du mélange 25 % K2 lot 3 / 75 % K3 synthétique (en masse) de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffé uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux)

Le flux K2b lot 2 référencé dans cette annexe et dans les suivantes est composé de cristaux issus de l'évaporation d'une solution aqueuse K2 lot 2/eau distillée à 95°C. D'après la *Figure 12-2*, on retrouve les pics endothermiques caractéristiques du K2 à 258°C, 305°C, 453°C, 533°C et 585°C pour les deux flux. Ils sont cependant légèrement décalés en température pour le K2b lot 2, qui présente deux autres pics endothermiques à 190°C et 365°C représentant sans doute les transformations allotropiques du K2 du diagramme de phases KF-ZrF₄. Les deux flux réagissent avec

le creuset en alumine, avec toutefois une réaction un peu moins exothermique entre le K2b lot 2 et l'alumine.

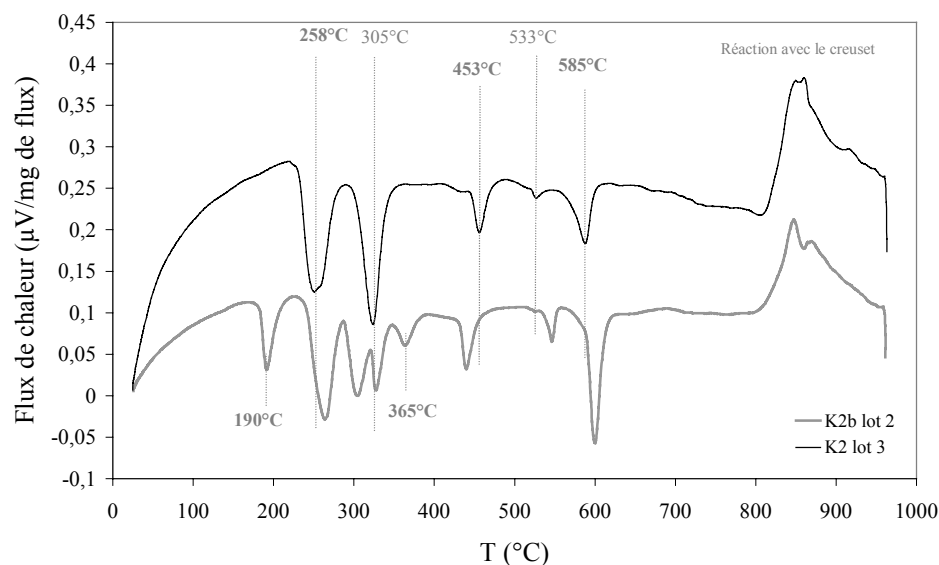
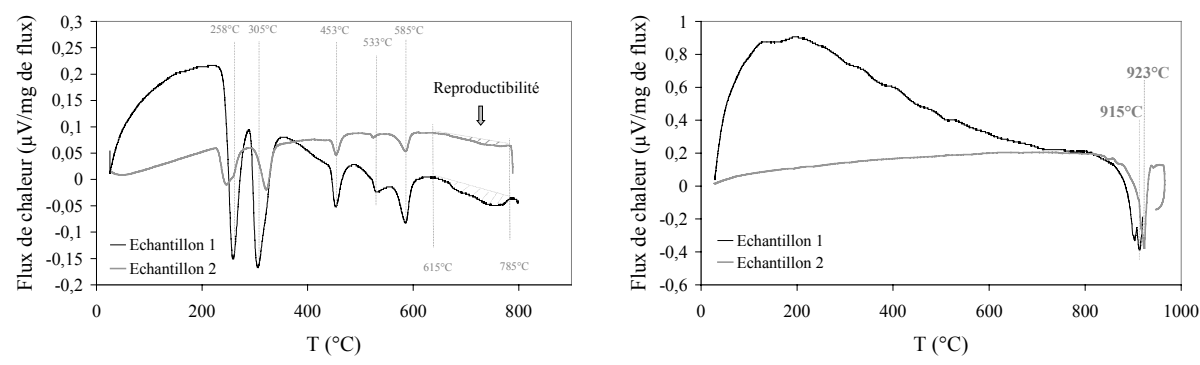


Figure 12-2 : ATD du K2 lot 3 et du K2b lot 2 de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffe uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux)

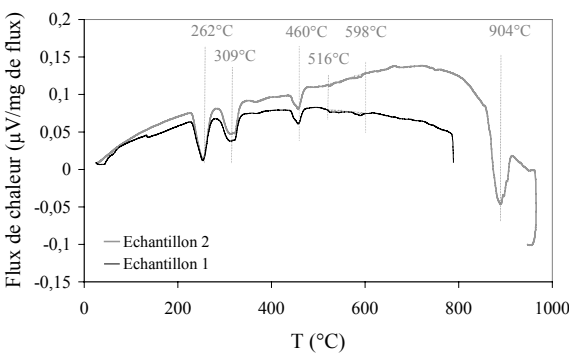
Reproductibilité des ATD

La Figure 12-3 montre la reproductibilité des événements thermiques des flux K2 lot 3, K3 synthétique et K2b lot 1. Les températures auxquelles ont lieu ces événements sont équivalentes d'un échantillon à l'autre. Par contre, il n'est pas rare d'observer une différence dans l'intensité des pics.



K2 lot3

K3 synthétique



K2b lot 1

Figure 12-3 : Reproductibilité des ATD pour trois des flux étudiés à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

ANNEXE 13 : ATD COMPLEMENTAIRES SUR LES MELANGES HOMOGENES DE POUDRES FLUX/ 10 % MASSE ALUMINE

Mise en évidence de la formation de cryolithe

Un double cycle ATD sur un mélange K2 lot 3/alumine permet de confirmer qu'au premier chauffage le pic endothermique, situé vers 540°C et séparant en deux le pic exothermique de la réaction flux/alumine, est bien dû à la formation de cryolithe liquide (*cf. Figure 12-1*). En effet, lors du second chauffage, nous retrouvons ce pic de fusion de la cryolithe. Qui plus est, des observations visuelles et au MEB des creusets ATD ont montré que l'échantillon, porté à 580°C au-delà du pic à 540°C, avait un aspect fondu et était constitué de zircone et d'un composé riche en K, F et Al, l'alumine ayant complètement disparu.

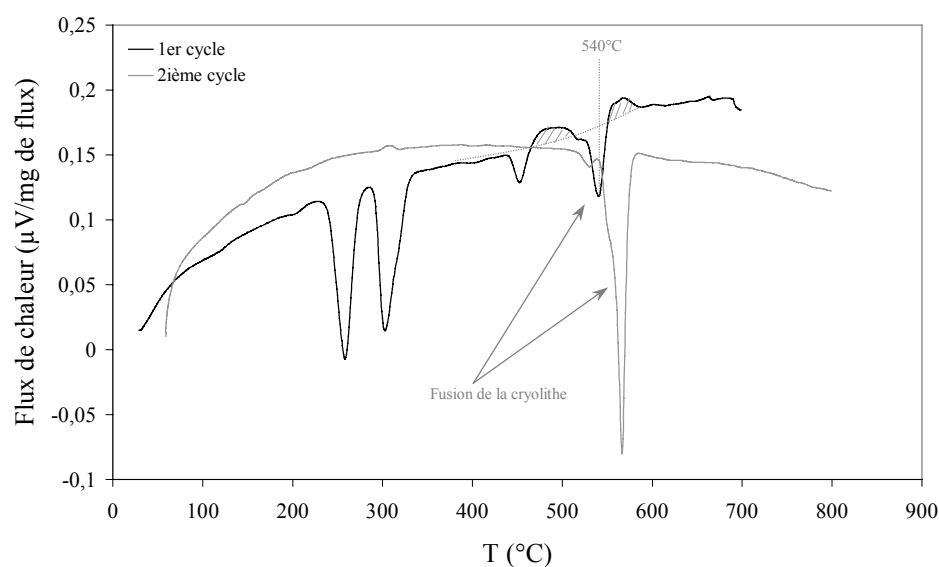


Figure 13-1 : ATD du mélange de poudres non compactées K2 lot 3/alumine de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffé uniquement, deux cycles successifs, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

ATD sur les mélanges K2 lot 1/alumine et K2b lot 1/alumine

Dans un premier temps, nous retrouvons les trois pics endothermiques du composé K2 (*cf. Figure 13-2*). Pour le K2 lot 1, les deux seuls pics au-delà de 460°C sont exothermiques. Le premier de ces deux pics s'initie aux alentours de 487°C, traduisant une première réaction entre

l'alumine et le flux, l'autre survenant à plus haute température vers 660°C. Le K2b lot1, quant à lui, commence à réagir avec l'alumine bien au-delà du pic endothermique de 460°C. Il réagit vers 530°C, soit un peu plus tard que le K2 lot 1. Cette température de 530°C se retrouve sur le thermogramme du K2b lot 1 seul et correspond au petit pic endothermique observé sur l'ATD du K2 lot 3 (cf. Figure 12-2) que l'on avait attribué au Chapitre II au début de formation de cryolithe liquide issue de la réaction entre le flux et le creuset en alumine. Pour chacun des deux flux, la réaction flux/alumine se fait alors en deux temps.

Nous notons également que la **réaction exothermique flux/alumine est moins intense avec le K2b lot 1 qu'avec le K2 lot 1**, ce qui ne prouve pas forcément une différence d'activité entre le flux neuf et le flux « usagé »-broyé puisqu'ils n'ont pas la même composition.

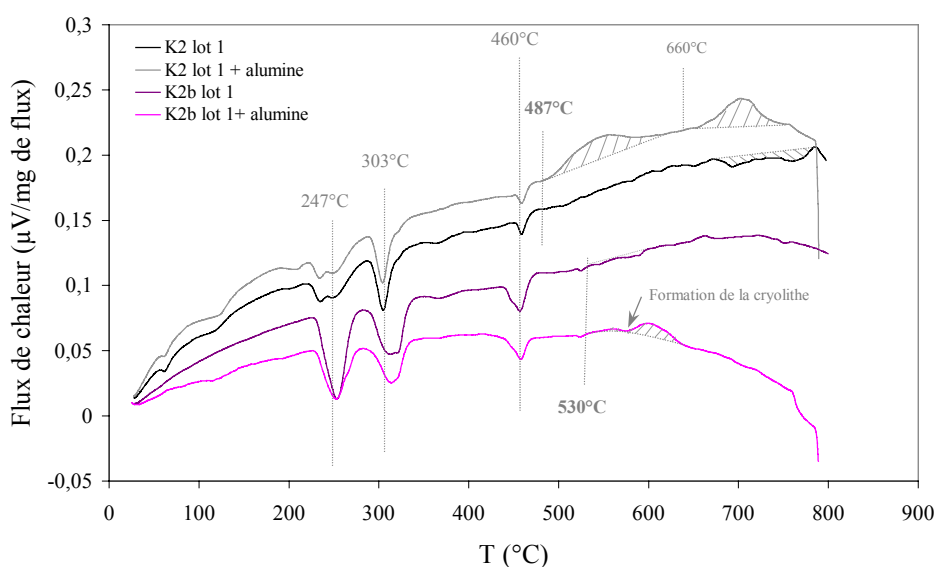


Figure 13-2 : ATD du K2 lot 1, K2b lot 1 et des mélanges de poudres non compactées K2 lot 1/alumine et K2b lot 1/alumine de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffé uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Au refroidissement, les pics de solidification puis des transformations allotropiques de la cryolithe se retrouvent, plus ou moins intenses selon le flux (cf. Figure 13-3).

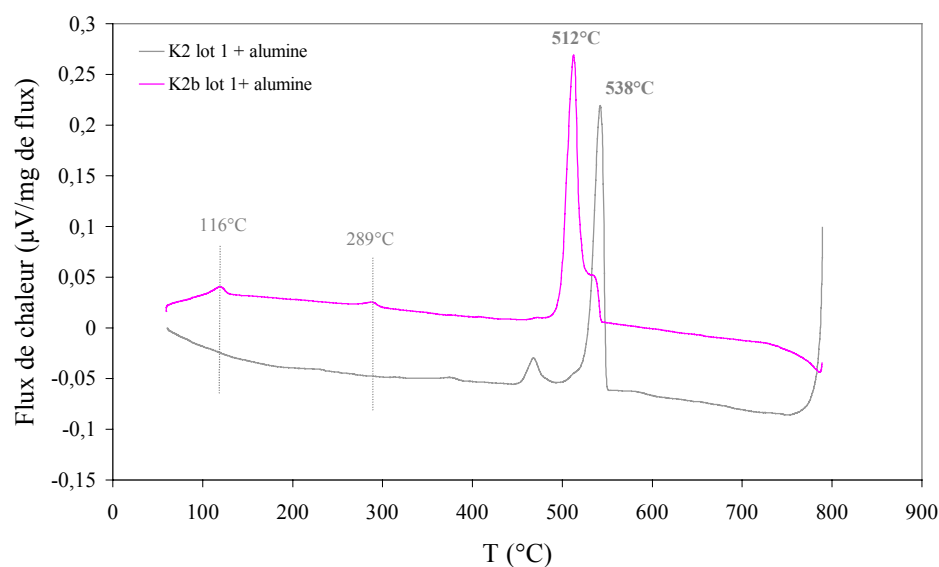
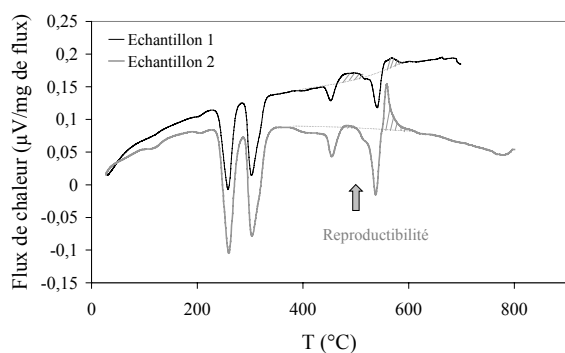


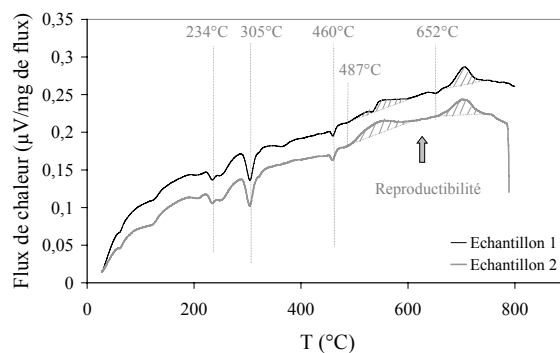
Figure 13-3 : ATD des mélanges de poudres non compactées K2 lot 1/alumine et K2b lot 1/alumine de 20 à 800°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (refroidissement uniquement, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Reproductibilité

Que se soit pour le K2 lot 3 ou le K2 lot 1 (cf. Figure 13-4), les événements thermiques, propres au K2 ou la réaction exothermique flux/alumine, se produisent aux mêmes températures. Seule leur l'intensité peut varier quelque peu.



K2 lot 3



K2 lot 1

Figure 13-4 : Reproductibilité des ATD pour deux des flux étudiés à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique

ANNEXE 14 : VARIATION DE MASSE LORS DES ATD SUR LES MELANGES HOMOGENES DE POUDRES FLUX/35 % MASSE ALUMINIUM

La Figure 14-1 représente la variation de masse pour le mélange homogène de poudres K2 lot 3/aluminium lors de deux cycles ATD de 20 à 980°C sous un balayage d'air synthétique à 10°C/min (échantillon compacté ou non compacté) ou à 100°C/min (échantillon non compacté).

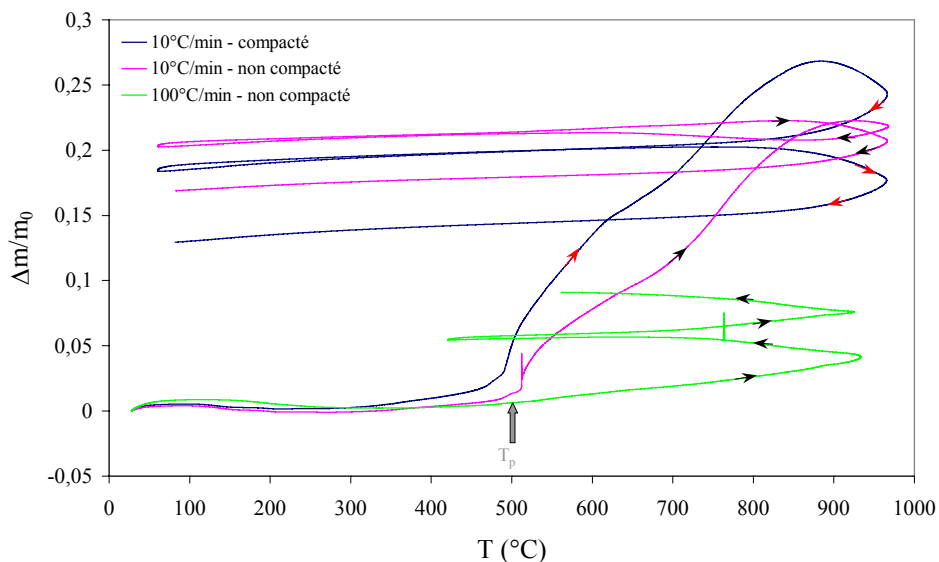


Figure 14-1 : Variation de masse lors des ATD du mélange K2 lot 3/aluminium de 20 à 980°C sous un balayage d'air synthétique à 10°C/min (poudres compactées et non compactées) et 100°C/min (poudres non compactées).
Le sens des flèches indique le déroulement des cycles ATD

ANNEXE 15 : ATD COMPLEMENTAIRES A 10°C/MIN SUR LES MELANGES HOMOGENES DE POUDRES FLUX/35 % MASSE ALUMINIUM COMPACTES OU NON

ATD sur les mélanges K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium

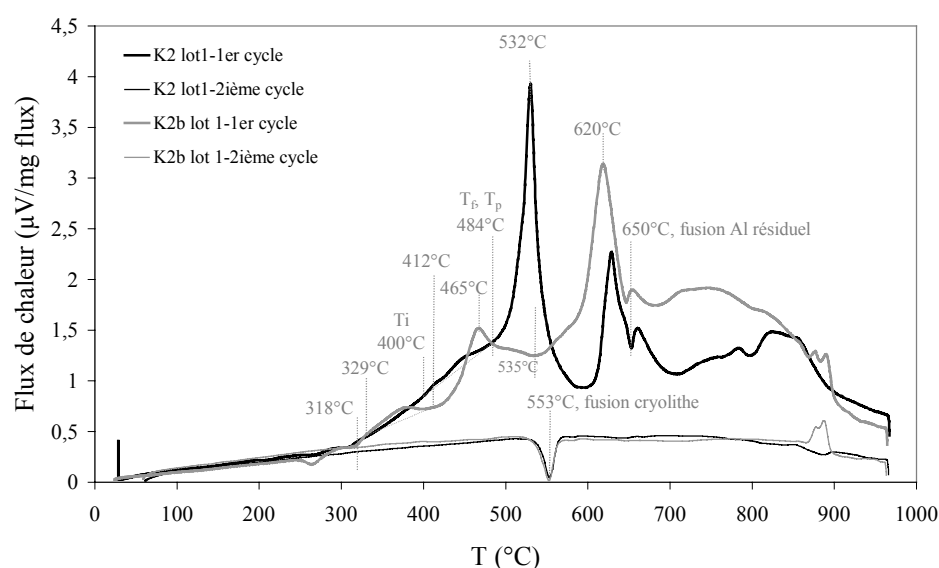


Figure 15-1 : ATD des mélanges de poudres compactées K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement du 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

De nouveau à la vue des Figure 15-1 et Figure 15-2, il est clair que les réactions exothermiques sont moins intenses avec le flux « usagé »-broyé K2b lot 1 qu'avec un flux neuf K2 lot1. Cela reflète à la fois un changement de composition et d'état physique de ces deux flux. Mais cela ne corrobore en rien les essais d'infiltration menés sur le pilote à partir d'un traitement au flux au K2 lot 1 (cf. Figure IV-8) pour différents états physiques. Etant donné que la réaction avec l'aluminium intervient plus tôt en température pour le K2b lot 1 que pour le K2 lot 1, on serait tenté de dire que ce changement est lié à la différence de composition (K2b lot 1 plus riche en K2 que le flux mère K2 lot 1). D'autre part, on repère facilement les réactions flux/alumine, flux/aluminium, la fusion de l'aluminium résiduel et la fusion de la cryolithe. La réaction flux/alumine est beaucoup moins exothermique que la réaction flux/aluminium. Il apparaît, à la Figure 15-2, que la réaction K2

lot 1/alumine se fait de nouveau en deux temps comme pour le mélange K2 lot 1/alumine (cf. Figure 13-2), mais cependant à des températures un peu différentes.

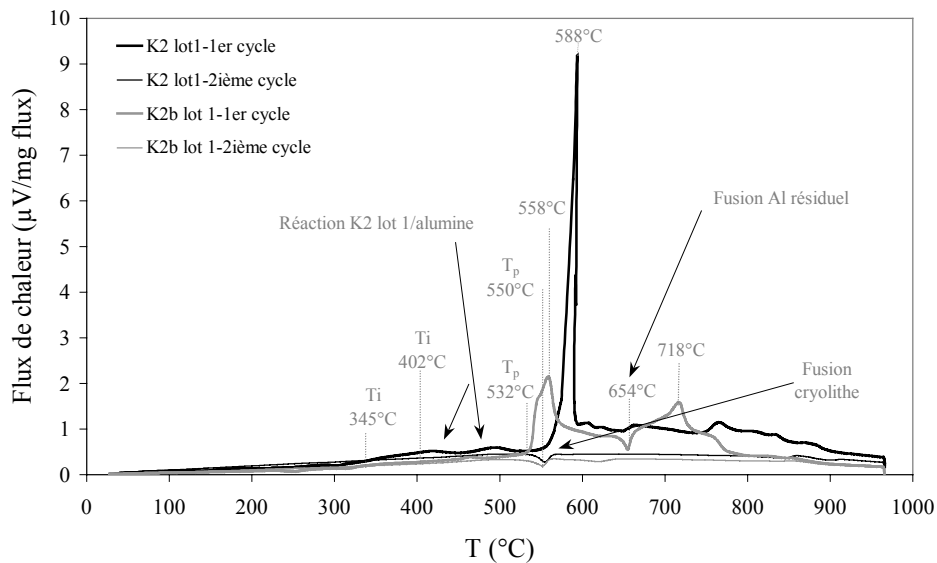
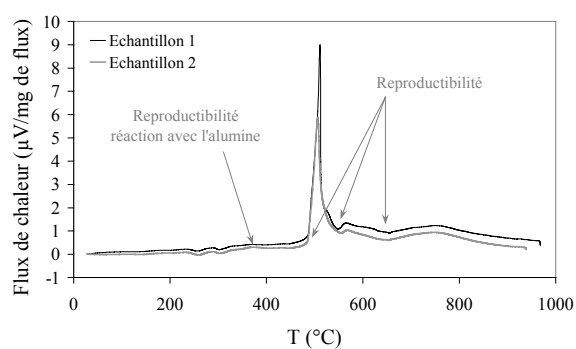


Figure 15-2 : ATD des mélanges de poudres non compactées K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement du 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

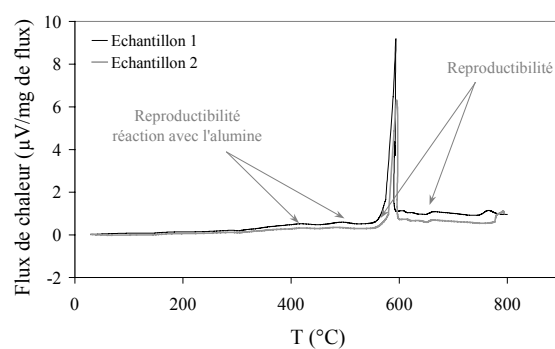
Reproductibilité

La Figure 15-3 montre la reproductibilité des ATD. Les événements thermiques caractéristiques pour chacun des mélanges étudiés se situent aux mêmes températures lorsqu'on réitère l'ATD sur deux échantillons distincts du même mélange. Notamment, on observe une excellente reproductibilité :

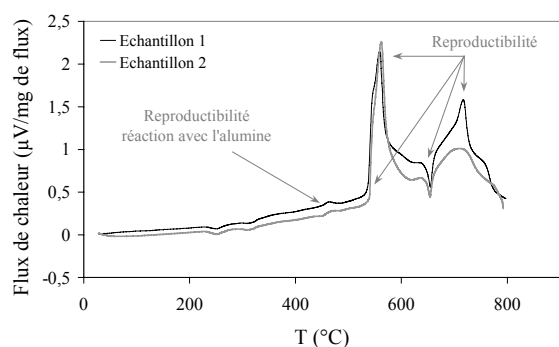
- de l'étendue de la réaction flux/alumine,
- de la température au pied du pic exothermique de la réaction flux/aluminium,
- de la température de fusion de la cryolithe formée,
- de la température de fusion de l'aluminium résiduel.



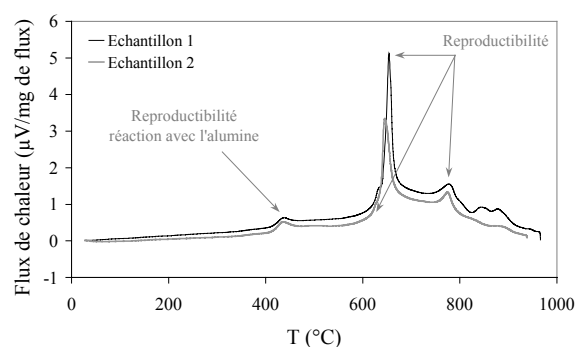
K2 lot 3



K2 lot 1



K2b lot 1



K3 synthétique

Figure 15-3 : Reproductibilité des ATD pour quatre des flux étudiés à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (poudres non compactées)

Influence de la mise en solution

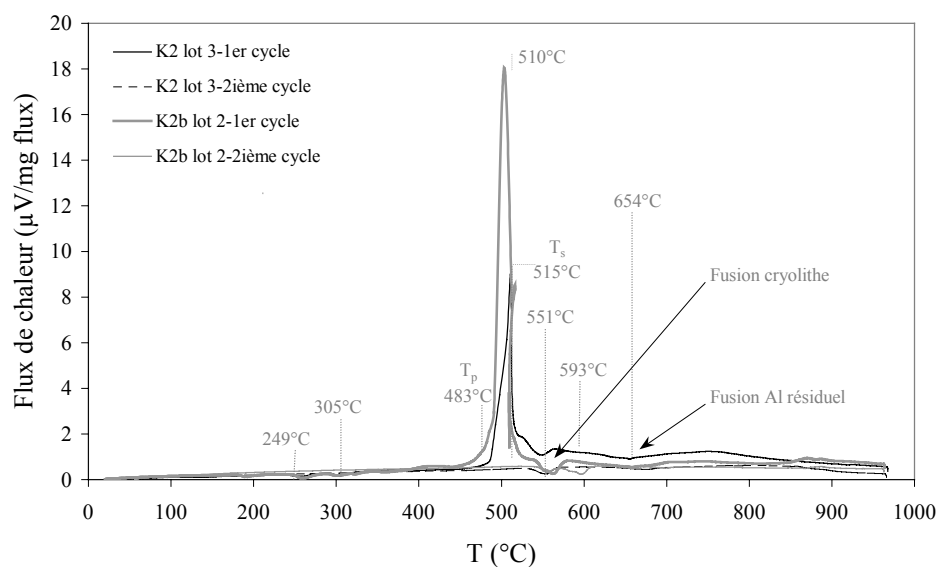


Figure 15-4 : ATD des mélanges de poudres non compactées K2 lot 3/aluminium et K2b lot 2/aluminium de 20 à 980°C à 10°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement du 1^{er} et du 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

D'après la *Figure 15-4*, les mélanges K2 lot 3/aluminium et K2b lot 2/aluminium présentent les mêmes pics aux mêmes températures, en particulier la température au pied du grand pic exothermique et la température au sommet de ce pic. Dans le cas présent, c'est la réaction K2b lot2/aluminium qui est la plus intense, comparée à celle du mélange K2 lot 3/aluminium.

ANNEXE 16 : ATD COMPLEMENTAIRES A 100°C/MIN SUR LES MELANGES HOMOGENES DE POUDRES NON COMPACTEES FLUX/35 % MASSE ALUMINIUM

Choix de la gamme de mesure du « heat flow »

Pour de fortes vitesses de chauffe l'exothermicité des pics étant amplifiée, il est clair qu'il faut adopter une gamme de mesure du « heat flow » adéquate définie ici par ± 20000 points. On dispose, dans le cas présent, de deux gammes :

Gamme 2 : $\pm 500 \mu\text{V}$ soit $0,025 \mu\text{V}$ par point,

Gamme 3 : $\pm 5 \text{ mV}$ soit $0,25 \mu\text{V}$ par point

La résolution de la mesure varie en fonction de la gamme choisie. Pour la mesure d'effets thermiques importants, on utilise la gamme 3. Mais, ces événements étant très localisés sur le thermogramme, les autres accidents thermiques, de bien plus faible intensité, demandent le recours à une gamme inférieure de bien meilleure résolution.

Des ATD similaires ont donc été menées les unes en choisissant la gamme 2, les autres la gamme 3. L'une comme l'autre ne permet pas de distinguer la réaction entre flux et alumine, entre 350°C et le pied du grand pic exothermique (*cf. Figure 16-1*). Cela est essentiellement dû à la forte vitesse de chauffe considérée dans le cas de ces ATD. Par contre, la température du pied du pic reste inchangée d'une gamme à l'autre ce qui se comprend facilement car cette température est forcément liée au phénomène physique et non à la résolution de la mesure. Cependant, la forme du pic exothermique change quelque peu, en particulier le sommet du pic. La gamme 3 n'engendre pas un signal « heat flow » de grande amplitude comme on peut l'observer avec la gamme 2. Le sommet du pic enregistré avec la gamme 3 correspond grosso modo à celui du plateau enregistré avec la gamme 2.

Entre autre, la gamme 2 permet une bonne reproductibilité des températures caractéristiques des pics, mais en revanche il n'en est pas de même pour leur intensité (*cf. Figure 16-2*).

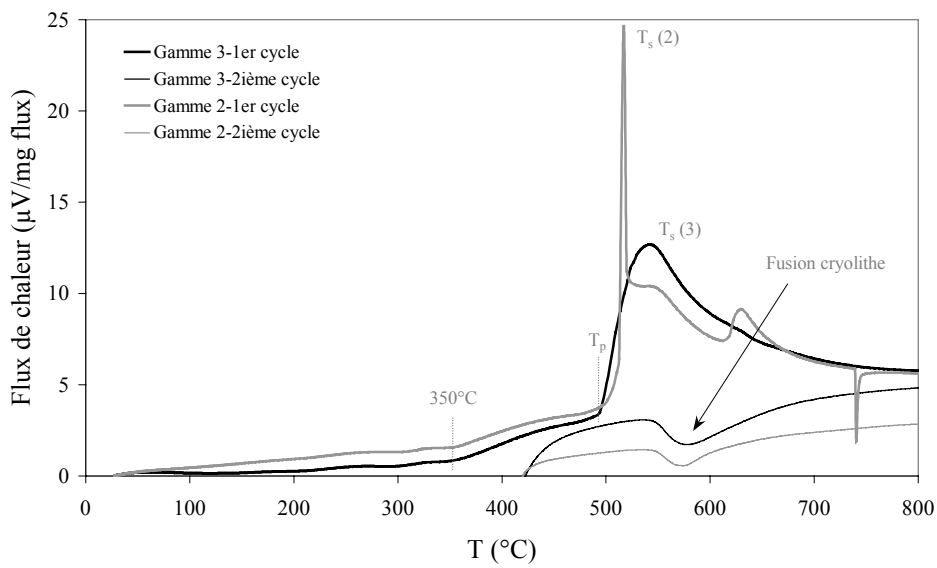


Figure 16-1 : Influence des gammes 2 et 3 sur les ATD du mélange de poudres non compactées K2 lot3/aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

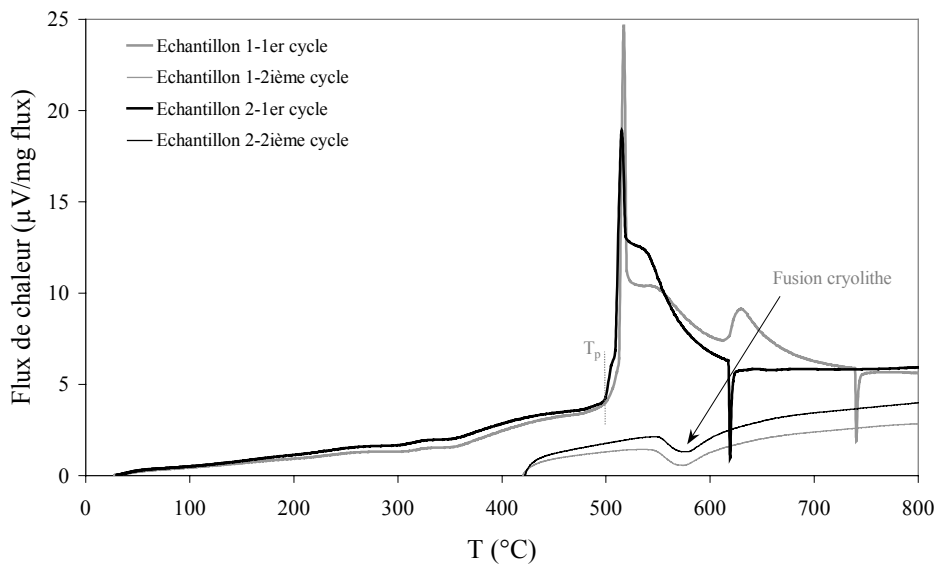


Figure 16-2 : Reproductibilité pour la gamme 2 des ATD du mélange de poudres non compactées K2 lot3/aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffes uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

ATD sur les mélanges K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium

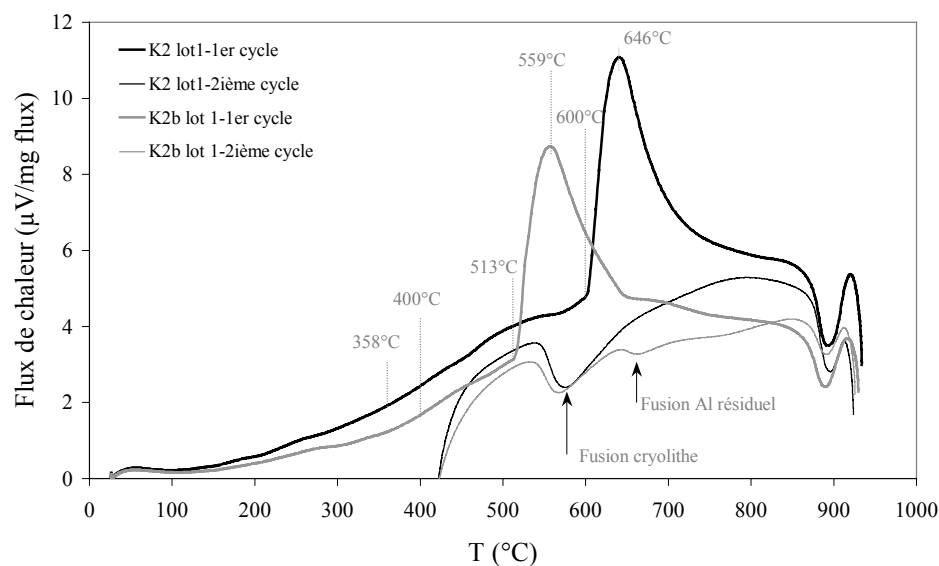


Figure 16-3 : ATD des mélanges de poudres non compactées K2 lot 1/aluminium et K2b lot 1/aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Influence de la mise en solution

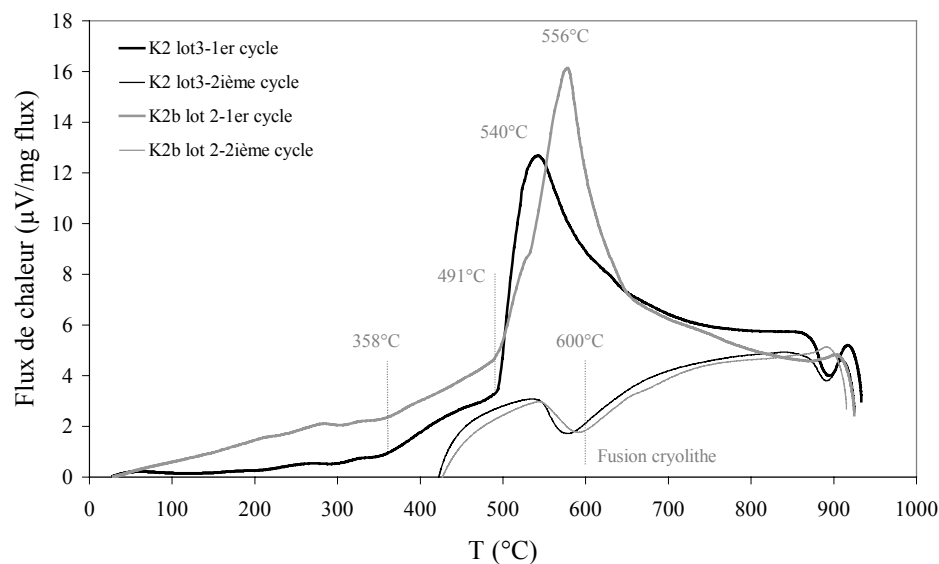


Figure 16-4 : ATD des mélanges de poudres non compactées K2 lot 3/aluminium et K2b lot 2/aluminium de 20 à 980°C à 100°C/min sous un balayage d'air synthétique (chauffés uniquement des 1^{er} et 2nd cycles, flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux contenue dans l'échantillon)

Tout comme pour les ATD à 10°C/min, les températures d'initiation et au pied du pic exothermique sont les mêmes pour les deux flux (état neuf et état « usagé »-broyé). Aussi, il conviendrait de le vérifier dans le cas où l'on considère un flux non pas mono-composant mais bi-

composant (comparaison des mélanges flux/aluminium avec un flux 75 % K3/25 % K2 et un flux C₉₅). Cependant, le pic est maximal pour une température légèrement plus faible avec le K2 lot 3. La réaction avec le K2b lot 2 semble un peu plus exothermique qu'avec le K2 lot 3, une fois encore. Mais cette différence d'exothermicité reste raisonnable dans le cas d'une vitesse de chauffe de 100°C/min, comparée à celle observée dans le cas d'une vitesse dix fois moins grande (*cf. Figure 15-4*).

ANNEXE 17 : ATD COMPLEMENTAIRES A 100°C/MIN SUR LES BICOUCHES FLUX/ALUMINIUM

ATD sur un bicouche K2 lot 1/Al

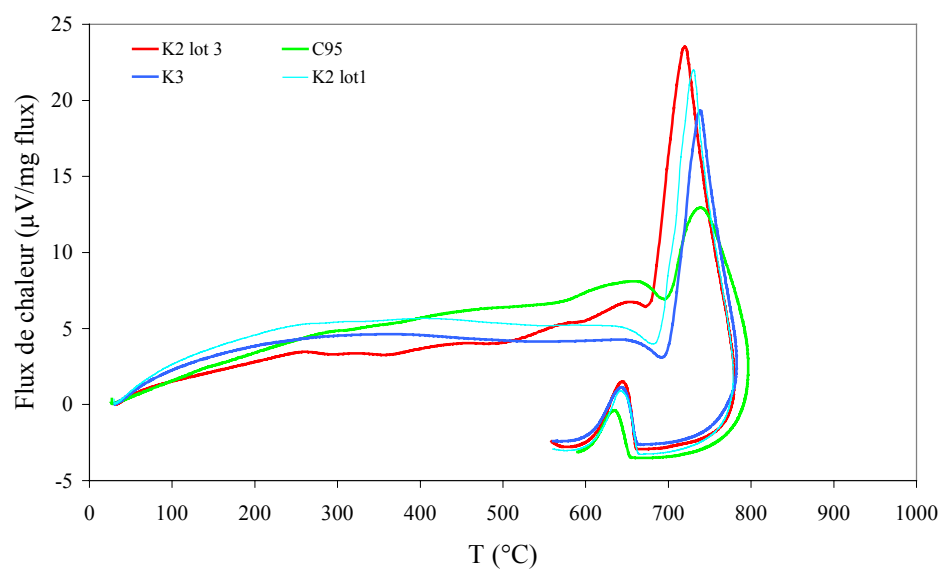


Figure 17-1 : ATD sur quatre bicouches K2 lot 3/aluminium, C₉₅/aluminium, K2 lot 1/aluminium et K3 synthétique/aluminium de 20 à 800°C à 100°C/min sous air statique (flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux placée au-dessus de l'aluminium)

Reproductibilité

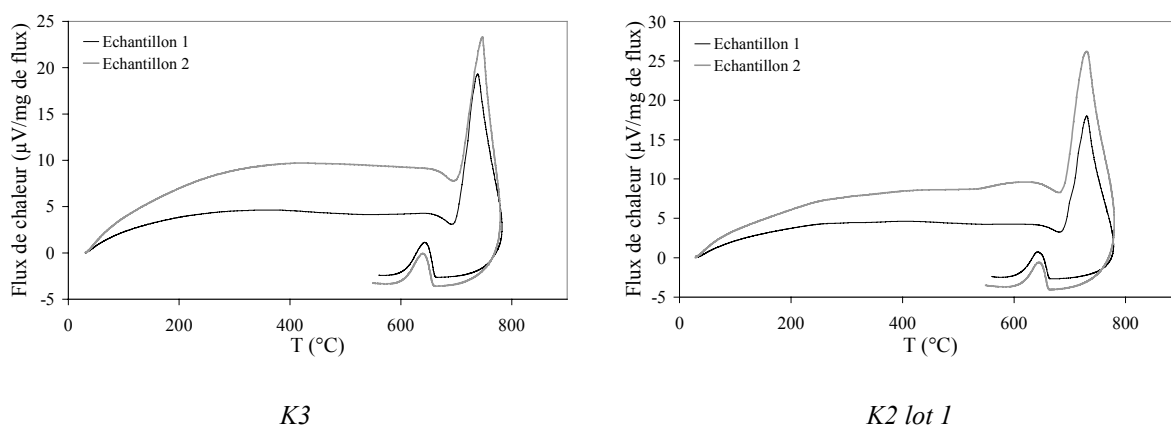


Figure 17-2 : Reproductibilité des ATD pour deux des flux étudiés à 100°C/min sous air statique (bicouches)

La Figure 17-2 indique une bonne reproductibilité des températures au pied et au sommet du pic, mais aussi de l'aire du pic.

Influence de la mise en solution

Sur les bicouches (essais ATD les plus représentatifs du pilote), l'influence de la mise en solution sur l'allure du thermogramme est différente comparée aux observations faites à partir des ATD sur les mélanges homogènes. Le pic exothermique est beaucoup moins intense et plus large pour les flux « usagés »-broyés (C95 et K2b lot 2) qu'en partant de flux neufs. Il semblerait donc que, **dans la configuration du pilote, la mise en solution des sels fluorés ait une influence marquante sur l'exothermicité de la réaction flux/aluminium**. En effet, il apparaît que **les flux « usagés » soient moins actifs que les flux neufs**.

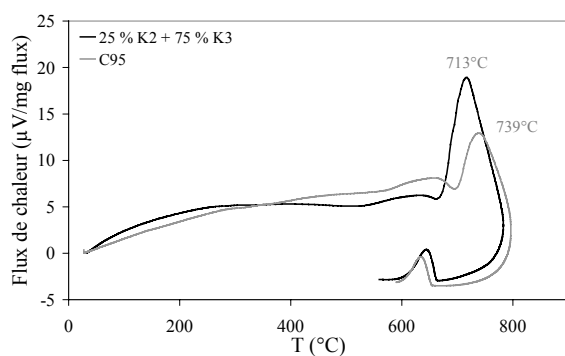


Figure 17-3 : ATD sur deux bicouches C₉₅/aluminium et mélange 25 % K2 lot 3 / 75 % K3 synthétique (en masse)/aluminium de 20 à 800°C à 100°C/min sous air statique (flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux placée au-dessus de l'aluminium)

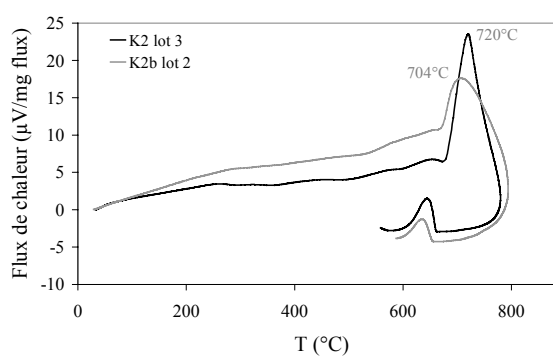


Figure 17-4 : ATD sur deux bicouches K2 lot3/aluminium et K2b lot 2/aluminium de 20 à 800°C à 100°C/min sous air statique (flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de flux placée au-dessus de l'aluminium)

ANNEXE 18 : METHODE DES TROIS PESEES, DILATOMETRIE, « GRINDO SONIC »

Méthodes des trois pesées

Cette méthode permet de déterminer la densité apparente d'un échantillon et d'en évaluer sa porosité ouverte. Comme son nom l'indique, elle est basée sur la pesée d'un échantillon dans l'air et dans un autre fluide de densité connue (du xylène de densité 0,861 g/cm³). En pratique, on mesure trois masses :

- m_1 : la masse dans l'air de l'échantillon à sec.
- m_2 : la masse dans l'air de l'échantillon imprégné de liquide mouillant (la pesée est faite après une journée d'immersion dans ce liquide pour lui laisser le temps de remplir les porosités ouvertes).
- m_3 : la masse de l'échantillon dans le liquide.

L'application du principe d'Archimède conduit alors à la formule suivante:

$$Eq. 18-1 \quad m_3 \cdot g = m_2 \cdot g - V_{app} \cdot d_L \cdot g$$

où d_L est la densité du liquide,

V_{app} le volume apparent de l'échantillon (porosité comprise) par opposition à V_{th} , volume théorique de l'échantillon, exempt de porosité. Tirant alors de *Eq. 18-1* la valeur du volume apparent de l'échantillon, on obtient la densité apparente du corps poreux :

$$Eq. 18-2 \quad d_{app} = \frac{m_1}{V_{app}} = \frac{m_1 \cdot d_L}{m_2 - m_3}$$

Dans le cas particulier où m_1 est peu différent de m_2 (**échantillon ne contenant que de la porosité fermée et en faible quantité**), l'équation *Eq. 18-2* devient :

$$d_{app} = \frac{m_1 \cdot d_L}{m_1 - m_3} \approx d_{th}$$

où d_{th} est la densité théorique de l'échantillon.

La porosité totale s'évalue en exprimant le volume apparent comme la somme du volume théorique et du volume de porosité totale :

$$V_{app} = V_{th} + V_{pt}$$

Donc :

$$V_{pt} = \frac{m_1}{d_{app}} - \frac{m_1}{d_{th}} = \frac{m_1 \cdot \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}\right)}{d_{app}} = V_{app} \cdot \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}\right)$$

Ainsi, la fraction volumique de la porosité totale vaut :

$$P_t = \frac{V_{pt}}{V_{app}} = 1 - \frac{d_{app}}{d_{th}} = 1 - D$$

où D est la densité relative de l'échantillon.

Enfin, la porosité ouverte P_o de l'échantillon s'exprime par la relation :

$$P_o = \frac{V_{P_o}}{V_{app}} \quad \text{où } V_{P_o} = \frac{m_2 - m_1}{d_L}$$

soit,
$$P_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$

Dilatométrie

Les mesures du coefficient de dilatation thermique sont faites sur un dilatomètre horizontal Adamel dans le sens des fibres. Ce dilatomètre est muni d'une gaine et d'une canne en silice entre lesquelles on vient insérer l'échantillon dans l'alignement de la canne afin de ne mesurer que l'effet de sa dilatation longitudinale. La mesure du déplacement se fait au moyen d'un extensomètre LVDT placé dans une enceinte thermostatique maintenue à 30°C, de façon à ce que le signal électrique délivré par l'extensomètre ne soit pas perturbé par la température. Connaissant la valeur du coefficient de dilatation linéaire de la silice, on soustrait du déplacement mesuré celui de la canne et de la gaine. A partir de ce déplacement corrigé, on calcule la déformation longitudinale de l'échantillon au moyen de la formule : $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$, où l_0 est la longueur initiale de l'échantillon.

Le cycle thermique imposé aux échantillons est représenté à la *Figure 18-1*.

L'échantillon est chauffé de 30°C à 315°C à la vitesse de 1°C/min, puis maintenu à 315°C pendant 2h pour relaxer les contraintes internes provenant de l'élaboration. Il est nécessaire d'éliminer ces contraintes internes si l'on veut mesurer le véritable CTE de nos matériaux. L'échantillon est ensuite refroidi à 1°C/min jusqu'à 30°C, puis il subit un second cycle : montée à 315°C et descente à 30°C à 1°C/min.

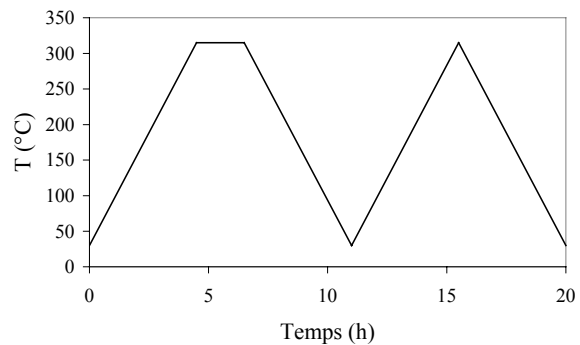


Figure 18-1 : Cycle thermique imposé aux échantillons pour la mesure du CTE des fils composites

C'est la contraction de l'échantillon au cours de la dernière descente en température que est utilisée pour calculer le coefficient de dilatation linéaire. Cela se fait au moyen d'une régression linéaire entre la déformation de l'échantillon et la température lorsque celle-ci est comprise entre 50°C et 100°C. En

effet, la déformation de l'échantillon due à sa dilatation thermique s'écrit :
$$d\varepsilon = \frac{dl}{l_0} = \alpha \cdot dT$$

« Grindo Sonic »

La méthode du « Grindo Sonic » est une mesure dynamique non destructive pour la détermination de caractéristiques élastiques (module de Young, coefficient de Poisson) de matériaux isotropes. L'échantillon est soumis à un choc élastique au moyen d'un petit marteau à tête sphérique et sa réponse vibratoire (définie par sa fréquence de résonance) est enregistrée grâce à un microphone placé près de l'échantillon.

Dans notre cas, l'éprouvette est sollicitée en flexion (cf. Figure 18-2). Plusieurs mesures sont réalisées pour s'assurer de la reproductibilité. A partir de la fréquence de résonance mesurée, nous pouvons calculer le module de Young au moyen de la relation de Spinner & Tefft :

$$E = 1,6067 \frac{l^3}{d^4} m \cdot f^2 \left(1 + 4,939 \left(\frac{d}{l} \right)^2 \right)$$

où l est la longueur de l'éprouvette (en mm), d son diamètre (en mm), m sa masse (en g) et f sa fréquence de résonance (en Hz).

Dans cette relation le coefficient de Poisson est pris égal à 0,3, après avoir vérifié qu'en faisant varier cette valeur entre 0,2 et 0,5 la valeur obtenue pour le module de Young n'était pas modifiée de façon significative (erreur entre 1 et 2 %).

En toute rigueur, cette méthode du « Grindo Sonic » n'est valable que pour des matériaux denses et isotropes, ce qui n'est pas le cas de nos fils composites, poreux et anisotropes. Cependant, les valeurs obtenues étant reproductibles, elles sont le reflet du module de Young à défaut de représenter la valeur réelle. C'est pourquoi on parlera d'un *pseudo* module de Young.

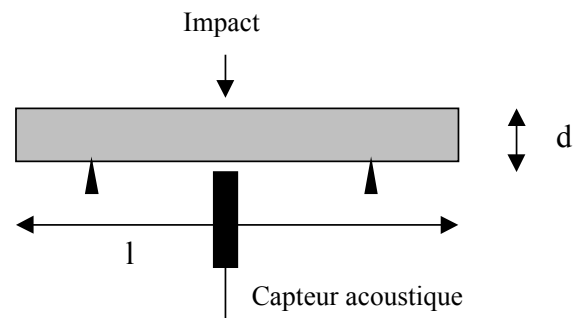


Figure 18-2 : Mesure du module de Young par une sollicitation en flexion

ANNEXE 19 : SECTION DES FILS COMPOSITES

Ce *Tableau 19-1* regroupe la section moyenne des différents fils composites étudiés dans le *Chapitre V*.

Fibres	Paramètres de l'élaboration		Section moyenne (mm ²)
	T _{bain} (°C)	Vitesse de défilement (m/min)	
T800H	710	1	0,530 ± 0,170
APNEP lot2	710	1	1,235 ± 0,085
APNEP SiO ₂	710	1	1,299 ± 0,110
T700S	710	1	1,022 ± 0,056
		2	1,131 ± 0,076
		3	1,119 ± 0,035
	730	1	1,116 ± 0,061
		2	1,170 ± 0,064
		3	1,081 ± 0,201
	750	2	1,091 ± 0,060
		3	1,041 ± 0,100

Tableau 19-1 : Section moyenne des fils composites étudiés dans le Chapitre V

ANNEXE 20 : RESISTANCE A LA RUPTURE DES FIBRES EXTRAITES DE LA MATRICE

Les deux tableaux suivants regroupent les résultats des essais de traction sur monofilaments de différentes fibres extraites de la matrice d'aluminium. Dans le *Tableau 20-1* se trouvent les essais réalisés par nos soins et traités par la statistique de Weibull. Dans le *Tableau 20-2*, sont rassemblés les vingt essais menés par un des partenaires du projet (longueur de jauge 20 mm), et dont les résultats sont présentés sous forme d'une moyenne arithmétique et de son écart type.

Fibres	Paramètres de l'élaboration		Statistique de Weibull		
	T _{bain} (°C)	v (m/min)	σ_0 (MPa.m ^{1/m})	σ_r (MPa)	m
T800H	710	1	684	3146	4
APNEP lot2	710	1	355	1212	3

Tableau 20-1 : Essais de traction sur monofilaments traités par la statistique de Weibull

Fibres	Paramètres de l'élaboration		Résistance à la rupture
	T _{bain} (°C)	v (m/min)	(MPa)
T700S	710	1	1721 ± 335
	710	2	1713 ± 490
	730	2	1680 ± 440

Tableau 20-2 : Essais de traction sur monofilaments menés par un des partenaires

ANNEXE 21 : ESSAIS DE TRACTION COMPLEMENTAIRES SUR FILS COMPOSITES

Dans le *Tableau 21-1*, nous avons regroupé les résultats des essais de traction menés sur les fils composites élaborés à partir de fibres T700S à différentes températures de bain et vitesses de défilement.

Paramètres de l'élaboration		Composites		Qualité infiltration
T _{bain} (°C)	v (m/min)	σ_r (MPa)	A _r (%)	
730	1	410 ± 44	0,41 ± 0,03	Moyenne
	3	363 ± 29	0,33 ± 0,03	Mauvaise
750	3	376 ± 46	0,38 ± 0,04	Moyenne

Tableau 12-1 : Essais de traction complémentaires sur fils composites